

I. *Ueber die Becquerel'sche Kette und die Electricitäts-Erregung durch gegenseitige Berührung von Flüssigkeiten im Allgemeinen; von G. Th. Fechner.*

1) **Z**ur Beantwortung der Frage, ob durch Wirkung von Flüssigkeiten auf einander Electricität rege werden könne, sind sehr viele Versuche angestellt worden ¹⁾, welche diese Frage sämmtlich bejahend zu entscheiden scheinen. Die meisten stellte man so an, daß man zwei Platinplatten respectiv in zwei, mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllte Gefäße tauchen liefs, welche unter einander entweder durch thierische Blase, oder einen mit Flüssigkeit getränkten Asbestdocht, oder Thonpfropf u. dergl. communicirten. Die starken Ausschläge des, die Platinplatten verbindenden, Multiplicators, welche man hiebei erhielt, verfehlte man nicht, sey es der chemischen Wirkung, sey es der Berührung der Flüssigkeiten unter einander beizumessen. Die Becquerel'sche Kette, in welcher die beiden Flüssigkeiten Kali und Salpetersäure sind, hat sogar eine grofse Berühmtheit in diesem Bezuge erlangt. Inzwischen wird das Folgende zeigen, daß Ketten von dieser Einrichtung gänzlich untauglich sind, etwas über die Electricitätsentwicklung durch die fragliche Ursache zu entscheiden, indem in der Becquerel'schen und allen ähnlichen Ketten von starker Wirkung die elektrische Strömung durch Wirkung der Flüssigkeiten auf einander, auch wo sie stattfindet, gänzlich zurücktritt gegen die, welche durch ungleiche Wirkung der Flüssigkeiten auf die Platinplatten entsteht,

1) Vergl. Biot's Lehrb. Bd. III S. 450.

nach meiner Ansicht, vermöge ungleicher Veränderungen, welche die Flüssigkeiten an den Platten hervorbringen, und wodurch deren Homogenität aufgehoben wird, nach der Ansicht Anderer, vermöge Contactwirkung der verschiedenen Flüssigkeiten auf die Platten.

2) Sollen Versuche über die Elektricitäts-erregung durch Berührung von Flüssigkeiten ein reines Resultat geben, so müssen nothwendig die Platinplatten nicht nur selbst vollkommen homogen seyn, sondern auch in ganz homogene Flüssigkeiten tauchen, die dann ihrerseits erst durch feuchte Körper mit den (selbst unter einander communicirenden) Flüssigkeiten in Verbindung gesetzt werden, deren Wirkung auf einander man prüfen will.

Nach dieser Methode haben Becquerel und Nobili mehrere Versuche angestellt. Die Versuche Becquerel's (in den *Ann. de chim. et de phys. T. XLI p. 10*) halte ich indess nicht einwurfsfrei, da er nirgends an giebt, dafs er sich vor jedem Versuche von der Homogenität und Abwesenheit der Ladung bei den von ihm angewandten Platinschalen überzeugt habe. Ich selbst habe gefunden, dafs man mit Platinplatten, die zu vorgängigen Versuchen in verschiedenen Flüssigkeiten gedient haben, ohne alle sonstige Ursache zur Strömung oft die kräftigsten Ströme erhält, wenn die Reinigung derselben nicht bei beiden durch ganz dieselben Mittel und auf das Sorgfältigste geschehen ist; und bei aller Sorgfalt, die man angewandt haben mag, mufs man sich doch von der wirklichen Homogenität stets durch einen vorläufigen Versuch überzeugen, wenn man nicht Gefahr laufen will, Ströme zu erhalten, welche diejenigen an Kraft weit überwiegen, mit deren Untersuchung man beschäftigt ist. Dagegen hat Nobili (*Ann. de chim. et phys. T. XXXVIII p. 239*) die Homogenität seiner Platten gehörig berücksichtigt, und ich halte seine Versuche für die einzigen, auf die man bis jetzt fufsen kann.

Da die Nobili'schen Versuche, vielleicht nicht Jedem erinnerlich sind, so dürfte es nicht unzweckmäfsig

seyn, eine Mittheilung derselben den eigenen Versuchen vorangehen zu lassen ¹⁾. Diese ist im folgenden Paragraphen enthalten:

3) *Versuche Nobili's.* »Ich fülle zwei kleine Gläser, die ich *A* und *B* nennen will, mit einer Auflösung von Salpeter und tauche die Enden meines Galvanometers, welche in zwei kleinen Platinplatten bestehen, hinein. Ich nehme ein drittes Gefäß *C* und giesse ein wenig Salpetersäure hinein. Die Verbindungen werden durch zwei Bogen von Asbest und Baumwolle hergestellt, welche mit der Auflösung der Gefäße *A* und *B* getränkt sind. Durch den einen dieser Bogen setze ich das Gefäß voll Salpetersäure mit der Auflösung, z. B. des Gefäßes *A*, in Verbindung, fasse in die Hand den zweiten Bogen, nachdem ich an sein Ende ein kleines Stängelchen (*bâton*) Aetzkali angebracht habe, welches durch schwache Befeuchtung mit der Lösung der Gefäße *A* und *B* leitend gemacht worden ist, und bringe endlich das Alkali in Berührung mit der Salpetersäure, während ich zugleich das andere Ende des Bogens in das Gefäß *B* tauche. Sofort beginnt die chemische Wirkung, und die Nadel meines Multipliers schlägt über 40° bis 50° nach der Richtung aus, welche anzeigt, daß der Strom in den Flüssigkeiten vom Alkali zur Säure geht. Ich trage Sorge, mich vor und nach dem Versuche von der Homogenität der Platinplatten an den Enden des Galvanometers zu überzeugen, und pflege, größerer Sicherheit halber, zur Kette noch zwei andere Gefäße *A'* und *B'*, zuzufügen, um in diese die Verbindungsbogen zu bringen. Die Platinplatten, welche in die beiden ersten Gefäße *A* und *B* tauchen, werden hiedurch vor jeder störenden Veränderung durch das Alkali und die Säure, die in so große Entfernung von ihnen gebracht sind, geschützt. Jedenfalls hat man in

¹⁾ Man findet übrigens den Nobili'schen Aufsatz vollständig in dies. Annal. Bd. XIV S. 157.

der Umkehrung der Kette immer eine directe Controle der Resultate.

Aetzkali gab mir, wie gesagt, Bewegungen von 80° ¹⁾ Kohlensaures Kali bewirkt einen geringeren Effect, aber doch von 15° bis 20° ; ähnliche Ausweichungen erhält man durch kohlensaures Natron und gewöhnlichen Kalk.

Bei diesen Versuchen befanden sich die alkalischen und erdigen Substanzen in festem Zustande. Aufgelöst bringen sie eine viel geringere Wirkung hervor, und, was sonderbar ist, oft den entgegengesetzten Erfolg, als in festem Zustande. Diese Umkehrung schien mir constant beim Kalkwasser, ein Resultat, was man nicht erwarten sollte, und was, genauer erforscht, vielleicht zu einer Folgerung führen wird, welche den elektro-chemischen Ansichten nicht sehr günstig seyn dürfte.

Schwefelsäure gewährt einen stärkeren Erfolg, als Salpetersäure. Während letztere mit kohlensauren Alkalien und Erden 15° bis 20° hervorbrachte, erhielt ich mit der Schwefelsäure 25° .

Salzsaurer Baryt und Schwefelsäure brachten eine Ablenkung von 10° bis 15° , Ammoniak mit Schwefelsäure von 5° bis 10° hervor. Mit Schwefelsäure und Salpeter erhält man eine starke Wirkung, von 20° bis 25° . Bei diesen Versuchen tauchten die Platten des Galvanometers in eine Lösung von Kochsalz. Weinsäure und kohlensaures Kali gaben eine geringe Ablenkung von ungefähr 5° .

Diese Resultate sind allerdings nicht streng vergleichbar unter einander, weil sie nicht unter ganz gleichen Umständen erhalten wurden, können inzwischen doch eine Vorstellung davon geben, welche Combinationen mehr oder weniger wirksam sind. Die Substanzen, welche den stärksten Strom geben, sind im Allgemeinen nicht

1) Da vorhin bloß 40° bis 50° angeführt sind, so scheinen hier die Ausweichungen nach beiden Seiten addirt, oder ein Druckfehler obzuwalten.

solche, an welchen sich die chemische Wirkung am lebhaftesten äußert. So z. B. wirkt die Schwefelsäure ruhig auf den Salpeter, und dennoch findet ein stärkerer Strom statt, als bei der mit so starkem Aufbrausen verbundenen Wirkung der Schwefelsäure auf die kohlen sauren Salze.«

4) Obwohl die Nobili'schen Versuche nach einer einwurfsfreien Methode angestellt sind, schien mir doch bei ihrer Vereinzelung eine Wiederholung derselben theils an sich wünschenswerth, theils, um dabei mehrere Punkte in Rücksicht zu ziehen, auf die Nobili sein Augenmerk nicht gerichtet hat. Man wird aus dieser Wiederholung ersehen, daß Nobili's Resultate richtig sind, daß sie aber nicht die Folgerungen zulassen, die man in Beziehung zur Becquerel'schen Kette daraus gezogen hat.

Beschreibung der Beobachtungsmethode im Allgemeinen.

5) In Fig. 1 Taf. I sind *a*, *b*, *A*, *B* vier Glasgefäße. Die Gefäße *a* und *b* wurden mit einer und derselben Flüssigkeit (Brunnenwasser, Kochsalzlösung, Salpeterlösung u. dergl.) gefüllt, und die an den Enden des Multiplicators befestigten Platten, in der Regel Platinplatten, hineingestellt. Sie mögen die *zuleitenden* Gefäße heißen. *A* und *B* dienten zur Aufnahme der Flüssigkeiten, deren Wirkung auf einander geprüft werden sollte. Sie sollen die *erregenden Gefäße* heißen. 1, 2 und 3 sind kleine heberförmige, mit capillaren Oeffnungen versehene Röhren (Fig. 2 Taf. I), welche dazu dienten, die Communication zwischen den Gefäßen auf die in der Figur angedeutete Weise zu vermitteln ¹).

1) Ich hielt eine ziemliche Anzahl solcher Röhren (von etwa 1 Zoll 8 Lin. Länge, ohne den umgebogenen Theil, und etwa 1½ Lin. innerem Durchmesser) vorrätzig, um jede so viel wie möglich nur für eine Art Flüssigkeit zu brauchen. Sollten indess verschiedene Flüssigkeiten nach einander in dieselbe Röhre gebracht werden, so wurde sie stets vor Einbringung der neuen Flüssigkeit dadurch gereinigt, daß ich durch Heberwirkung längere Zeit hindurch erst Brunnenwasser, dann destillirtes Wasser durchgehen ließ, welches endlich mittelst

Das Niveau der Flüssigkeit in den zuleitenden Gefäßen wurde mit Fleiß anfangs ein wenig höher gehalten, als in den erregenden Gefäßen, weil bei der Wahl der Flüssigkeit in ersteren von einem kleinen Zuflufs derselben zu den erregenden Flüssigkeiten in der Regel keine erhebliche Störung zu besorgen war, während ein Zuflufs in die zuleitenden aus den erregenden Gefäßen die Reinheit der Versuche durch Aenderung der metallischen Oberfläche gänzlich getrübt haben würde. Bei meinen ersten Versuchen wurde auch das Niveau in einem der erregenden Gefäße mit Fleiß etwas höher gehalten, als im andern, damit eine Bewegung der Flüssigkeiten zu einander stattfände, weil ich glaubte, dies möchte wesentlich seyn; später, als ich die Einflufslosigkeit dieses Umstandes kennen lernte (vergl. §. 26), habe ich das Niveau derselben ungefähr gleich gemacht, wofern nicht etwa eine Flüssigkeit z. B. im Gefäße *A* successiv mit mehreren anderen im Gefäße *B* combinirt werden sollte. In diesem Falle wurde allemal das Niveau der ersten so viel höher gehalten, als das der andern, dafs, mit Rücksicht auf das relativ specifische Gewicht der Flüssigkeiten, kein Rücksteigen der letzteren zu ersterer zu besorgen war. Auch wurde dann die Verbindungsrohre No. 3 mit der Flüssigkeit des Gefäßes *A* gefüllt, und immer mit demselben Ende wieder in das Gefäß *A* eingesetzt (das andere aber vor jedem neuen Versuche gespült und austropfen lassen), um alle Beimischung fremder Flüssigkeit (abgesehen von dem klei-

Heberwirkung durch die neue, eine Zeit lang austropfende Flüssigverdrängt wurde. Eben so wurde vor jedem neuen Versuche für sorgfältigste Reinigung der in heterogene Flüssigkeiten eingetaucht gewesenen Enden dieser Röhren durch Abspülen und Austropfenlassen eines Theils der Flüssigkeit Sorge getragen. Auch die Glasgefäße wurden für jede Art Flüssigkeit gewechselt und sorgfältigst gespült. Im Allgemeinen wurden Röhren oder Gefäße, welche respectiv für Säuren, Alkalien oder Neutralsalze bestimmt waren, nicht für eine Flüssigkeit aus einer heterogenen Klasse gebraucht.

nen Zufluss aus dem zuleitenden Gefäße) zu der Flüssigkeit im Gefäße *A* zu vermeiden.

Die Röhren No. 1 und 2, welche zur Verbindung der zuleitenden mit den erregenden Gefäßen dienten, waren ohne Ausnahme (daher ich dies nicht künftig jedesmal besonders erwähnen werde) mit derselben Flüssigkeit gefüllt, welche auch in den zuleitenden Gefäßen *a* und *b* enthalten war. Es wurde ebenfalls sorgfältig darauf gesehen, daß stets dieselben Enden wieder in dieselben Gefäße gesetzt wurden, und jedes Ende, was in eine neue Flüssigkeit eingesetzt werden sollte, durch Abwischen und Austropfenlassen eines Theils der Flüssigkeit zuvor gereinigt.

Alle diese Operationen, mit einer gewissen Ordnung und gehörigen Handgriffen ausgeführt, gehen schnell von Statten, so daß es möglich ist, eine zahlreiche Reihe von vergleichbaren Versuchen mit größter Reinlichkeit und Nettigkeit in nicht zu langer Zeit auszuführen.

6) Zur Verbindung der, in die zuleitenden Gefäße eintauchenden, Platinplatten diente bei allen folgenden Versuchen der, in d. Ann. Bd. 45 S. 232 beschriebene, mit *L* bezeichnete, lange Multiplicator, hiebei von unschätzbarem Werthe, weil die dünnen Säulen Flüssigkeit in den Verbindungsrohren einen starken Leitungswiderstand in die Kette bringen, zu dessen Vermehrung noch überdies gar sehr der Uebergangswiderstand an den kleinen Platinflächen beiträgt. Ein kurzer Multiplicator von wenig Windungen würde zu diesen Versuchen gänzlich unbrauchbar seyn. Die Doppelnadel oder vielmehr die resultirende Axe derselben, stand in der Ruhelage den Windungen parallel, so daß die obere, als Zeiger dienende, Nadel von dieser Lage an nach beiden Seiten gleiche Ausschläge machte, wenn sie derselben Stromkraft mit verwechselter Richtung unterworfen ward. Dies erfordert eine Abweichung dieser Nadel in der Ruhelage um 2° von dem Nullpunkt der Eintheilung, wel-

che im Folgenden jedesmal schon von den abgelesenen Graden abgezogen oder dazu addirt sind, je nach der Richtung des Ausschlags.

7) Von jeder Platinplatte tauchten in die zuleitenden Gefäße, nach Verschiedenheit der Versuche, 0,5 bis 0,83 Quadratzoll ein; bei einigen Versuchen auch mehr, was dann besonders bemerkt ist. Man wird sehen, daß es vortheilhaft ist, die eintauchende Oberfläche möglichst zu vergrößern. Bei einigen Versuchen ward, statt Platin, Kupfer oder selbst ein anderes Metall angewandt; was aber ebenfalls jedesmal ausdrücklich bemerkt ist.

Um die Oberfläche der Platinplatten homogen zu machen, wurden dieselben erst naß, dann trocken mit Sandpapier auf das Sorgfältigste abgerieben, darauf in die zuleitenden Gefäße gestellt, welche jetzt noch nicht mit den erregenden verbunden waren; so wie diese selbst jetzt auch noch von einander getrennt waren. Um aber die Homogenität auch zu *prüfen*, wurden zuvörderst die zuleitenden Gefäße durch eine Röhre voll derselben Flüssigkeit verbunden, welche in den zuleitenden Gefäßen selbst enthalten war. Trotz äußerster Sorgfalt und Gleichförmigkeit in Reinigung beider Platten habe ich es wohl kaum je dahin gebracht, daß sich nicht immer ein kleiner Ausschlag gezeigt hätte, ja oft war er nicht unbedeutend, letzteres gewiß, wenn die Reinigung nach vorherigen Versuchen nicht auf das Sorgfältigste, mit Vermeidung aller fremdartigen Berührung außer durch das Reinigungsmittel, geschehen war, auch war er dann oft bleibend. Sonst aber pflegte sich der Ausschlag allmähig zu verlieren, und die Nadel dann genau den Stand anzunehmen, den sie ohne Schluß des Multipliers mit den Platten annahm; ein Beweis, daß meine Platinplatten der Substanz nach vollkommen homogen sind, auch waren sie aus einem und demselben etwas starken Platinblech neben einander herausgeschnitten. Nie wurden die Versuche eher begonnen, als bis dieser Punkt völli-

ger Homogenität erreicht war; was mir einige Male viel Zeit und Mühe durch oftmalige Wiederholung der Reinigung gekostet hat. Bei Anwendung eines weniger empfindlichen Multipliers würde man freilich viel leichter den gewünschten Punkt erreichen, aber nur scheinbar.

Dasselbe Prüfungsmittel, ob die Platinplatten nicht für sich einen Strom gäben, wurde auch vor jedem neuen Versuche angewandt, selbst wenn die Platten in derselben Flüssigkeit stehen blieben; was, wie man sehen wird, sehr nöthig ist. Denn obschon sie, wie ich mich oft überzeugt habe, nach einmal eingetretener Homogenität, selbst bei den längsten Versuchsreihen, diese Homogenität bewahrten, wofern nur der Zutritt von Flüssigkeit aus den zuleitenden Gefäßen vollständig vermieden ward, so zeigt sich doch nach jedem Versuche, wie man sehen wird, diese Homogenität *temporär* durch einen Ladungszustand aufgehoben, den sie unter dem Einfluß der vorhergehenden Schließung angenommen haben, und welcher erst durch Schließung der Platten für sich verschwinden muß (was im Allgemeinen bald geschieht), bevor man einen neuen Versuch beginnen darf. Ueberdies ist es immer nützlich sich durch die angegebene Probe zu überzeugen, ob die Flüssigkeit in den zuleitenden Gefäßen wirklich homogen geblieben ist.

Da ich diese Vorsichten und Prüfungen bei keinem der nachfolgenden Versuche vernachlässigt habe, so kann man dieselben als gänzlich befreit von dem Einfluß der Nichthomogenität der Metalle ansehen.

Stand nun die Nadel in derselben Lage, die sie ohne Strömung hatte, so wurden die Röhren 1 und 2 eingesetzt, und, wenn ich nicht ganz sicher war, ob etwa vermöge Verschiedenheiten des spec. Gewichts, trotz des Niveau-Unterschiedes, ein Rücksteigen der Flüssigkeiten aus den erregenden Gefäßen in die zuleitenden stattfände, noch eine Weile abgewartet, ob etwa ein Aus Schlag eintrat, den jede Verschiedenheit der Flüssigkei-

ten in den zuleitenden Gefäßen sofort mit sich bringt. War auch diese Prüfung geschehen oder von dieser Seite nichts zu besorgen, so wurde endlich die Röhre No. 3 eingesetzt und zugleich die Verbindungsrohre der zuleitenden Gefäße entfernt. Wenn ein Ausschlag entstand, so notirte ich die Gränzen der ersten Excursionen; was im Folgenden beispielsweise so geschehen wird: $40\frac{1}{4} - 12$; $+21\frac{1}{4} - 4\frac{3}{4}$; $13 + 3\frac{1}{2}$; $10\frac{1}{2} + 7$. Diefs bedeutet: die Nadel schlug um $40\frac{1}{4}$ Grad, ging von da zurück bis 12 Grad auf die entgegengesetzte Seite; excurrirte dann wieder auf die erste Seite bis $21\frac{1}{4}$ Grad, ging dann zurück bis $4\frac{3}{4}$ Grad auf die entgegengesetzte Seite u. s. f. (die folgenden Excursionen fallen dann alle auf dieselbe Seite).

Da die Schwingungsdauer der angewandten Doppelnadel sehr beträchtlich war, so würde es, obschon ich zur Beruhigung derselben ein schwaches Magnetstäbchen zu Hülfe nahm (welches, wie ich mich hinreichend überzeugte, die Kraft der Nadeln nicht zu ändern vermochte), ausnehmend zeitraubend gewesen seyn, wenn ich zu jedem neuen Versuche einen vollständigen Stillstand der Nadel hätte abwarten wollen; ja längere continuirliche Versuchsreihen wären gar nicht ausführbar gewesen. Ich pflegte daher den Versuch zu beginnen, wenn die Nadel noch eine Bewegung von circa $1\frac{1}{2}$ bis 2^0 hatte. Diefs nun bringt die Folgerung mit sich, dafs man bei Vergleichung der Anfangskräfte im Folgenden nicht auf den ersten Ausschlag allein reflectiren darf, sondern man mufs das Mittel, oder, was bei constanter Befolgung auf dasselbe herauskommt, die Summe der beiden ersten Zahlen, welche dem Hin- und Rückgang entsprechen, jedesmal in Betracht ziehen; also z. B. bei obigem Beispiele nicht bloß die Zahl $40\frac{1}{4}$, sondern $40\frac{1}{4} - 12 = 28\frac{1}{4}$, weil nämlich das, was die Nadel vermöge anfänglicher Abweichung vom Ruhepunkte beim Hingange zu viel oder zu wenig ausschlägt, sich beim Rückgange merk-

lich compensirt. Diefs hat blofs den Nachtheil, dafs dadurch der Wirkungsabnahme die doppelte Zeit gestattet wird ihren Einfluß zu äufsern. Da inzwischen jene Ausschläge ohnehin nicht als *Maafs* der Kräfte dienen können, sondern nur zur Bestimmung gröfserer oder kleinerer Unterschiede zwischen denselben, wozu sie uns gute Dienste leisten werden, so ist jener Umstand in sofern von keinem so erheblichen Nachtheil, als nicht vorauszusetzen ist, dafs die Anzeige einer an sich gröfseren Anfangskraft dadurch unter die einer kleineren gerückt werden könne. Die stehende Ablenkung, die gegebenen Ausweichungen entspricht, läfst sich bei meinem Multiplicator genau genug dadurch bestimmen, dafs das Mittel aus zwei Hingängen der Nadel genommen, und aus diesem Mittel und dem dazwischen fallenden Rückgange wieder das Mittel genommen wird. Inzwischen setzt diefs eine constante Kraft der Kette voraus, die bei wenigen der folgenden Versuche stattgefunden; daher ich mich meist begnügt habe, den ersten Hin- und Rückgang der Nadel zu beobachten und zur Vergleichung darzubieten.

8) Alle im Folgenden angewandten Auflösungen waren in destillirtem Wasser oder in Schneewasser (aus Schnee, entfernt von der Stadt gesammelt) gemacht. Die Kalilösung, Natronlösung und einfach kohlensaure Kalilösung enthielten 1 Th. fester Substanz in 3 Th. Wasser, die Blutlauge, wo sie nicht als concentrirt bezeichnet ist, 1 Th. des Salzes in 6 Th. Wasser. Alle übrigen Salzaufösungen waren zwischen 8° und 11° C. gesättigt, welches auch die Temperatur der Versuche war. Die angewandte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure waren rectificirt, erstere von 1,14, die zweite von 1,28, die dritte von 1,58 spec. Gew. Zuweilen wurde käufliche Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. angewandt; diese ist aber jedesmal besonders durch den Zusatz *käuflich* bezeichnet; so wie überhaupt, wenn Abweichungen

von obigen, sonst *durchgehends* geltenden, Bestimmungen vorkommen, sie stets besonders namhaft gemacht sind.

9) Zur Erläuterung der Weise, wie ich im Folgenden die Richtung des Stromes gewöhnlich bezeichnen werde, diene folgendes Beispiel:

Die zuleitenden Gefäße, in welchen die Platinplatten stehen, seyen mit Salpeterlösung; das Gefäß *A* mit Salpetersäure, das Gefäß *B* mit Kali gefüllt. Der Strom geht hier in den erregenden Gefäßen vom Kali zur Salpetersäure, und der Ausschlag erfolgt mithin so, als wenn die in das Gefäß *a* tauchende Platte negativ gegen die andere wäre, wenn man sich den Strom durch Wirkung der Platten erregt dächte. Diefs kurz zu bezeichnen, sage ich: *der Ausschlag erfolgt nach der Seite der Salpetersäure.*

Um ferner die im Folgenden gebrauchten Combinationen von Flüssigkeiten kurz zu bezeichnen, werde ich z. B. für den eben angeführten Fall sagen: Kali mit Salpetersäure habe sich zwischen Salpeter befunden. Ueberhaupt ist, wo ein Salz genannt ist, im Allgemeinen dessen Auflösung zu verstehen.

Die Zwischenröhre No. 3 ist, *wo nichts anders bemerkt ist*, allemal mit derjenigen Flüssigkeit als gefüllt anzusehen, welche in der vorigen Bezeichnung zuerst genannt ist; also bei: Kali mit Salpetersäure zwischen Kochsalz ist sie mit Kali gefüllt.

Bemerkung verdient noch, dafs von den nachfolgenden Versuchen hinsichtlich des absoluten Werthes der bei ihnen vorkommenden Zahlen, blofs die mit einander vergleichbar sind, welche mit Bezug auf einander angestellt wurden; da sonst verschiedentlich theils eine andere Gröfse der in die zuleitenden Gefäße eintauchenden Oberflächen, theils eine andere Kraft der Multipliatornadel stattgefunden hat.

Versuche zur Erläuterung der Becquerel'schen Kette.

10) Salpetersäure und Kali wurden zwischen Salpeter gebracht. Als nun die Verbindung des Kali mit der Salpetersäure durch eine mit Salpeter gefüllte Röhre geschah, war *nicht der kleinste Ausschlag* wahrzunehmen. Sie wurde jetzt vertauscht mit einer, mit Salpetersäure gefüllten Röhre, und sofort erfolgte ein Ausschlag auf die Seite der Säure mit folgenden successiven Werthen: $+40\frac{1}{4}-12$; $21\frac{1}{4}-4\frac{3}{4}$; $13\frac{1}{2}$; $+3\frac{1}{2}$; $10\frac{1}{2}+7$; $9+6\frac{1}{2}$. Um 3 Min. später stand die Nadel auf $6\frac{1}{4}^0$. Die Platinplatten in den Gefäßen wurden jetzt gewechselt, und der erste (nicht genau gemessene) Ausschlag war beträchtlich stärker als $6\frac{1}{4}$, wovon der Grund, wie sich bald zeigen wird, in einer stattgefundenen Ladung der Platinplatten liegt. Binnen einigen Minuten war er wieder auf $7\frac{3}{4}$ gesunken. Jetzt wurde der Multiplicator auf seinem als Axe dienenden Zapfen um 90^0 gedreht, während die Schließung fort bestand, und durch Oscillationen ein Maafs genommen, welches die, dieser Abweichung entsprechende Kraft $=0,140$ ergab.

11) Aus diesem Versuche, so weit er bisher erzählt worden ist; scheint für den ersten Anblick zweierlei hervorzugehen: a) Da bei Communication der Salpetersäure und des Kali durch Salpeter keine Strömung entstand, wohl aber bei Communication durch Salpetersäure selbst, so scheint gefolgert werden zu müssen, daß die chemische Wirkung Antheil an der Strömung hatte; b) der Versuch spricht dafür, daß die Kraft der Becquerel'schen Kette wirklich auf dieser Wirkung beruht.

Wir werden inzwischen durch den Verfolg der Versuche sehen, wie beide Folgerungen in Nichts zerfallen.

12) Daß bei Trennung der Salpetersäure und des Kali durch Salpeter kein Strom entstand, hängt offenbar damit zusammen, daß die zuleitenden Gefäße auch mit Salpeter gefüllt waren, mithin sowohl Säure als Kali sich auf beiden Seiten mit derselben Flüssigkeit in Berüh-

rung befanden. Mag nun für die Flüssigkeiten das Gesetz der galvanischen Spannungsreihe gelten oder nicht, so scheint doch unter solchen Umständen kein Strom zu erwarten, auch tritt er nie bei irgend einem anderen analogen Falle ein. Da mir die Abwesenheit desselben unter den angegebenen Umständen anfangs auffallend war, indem ich nach der Analogie mit den Metallen vermuthete, es müsse gleichgültig seyn, ob die Flüssigkeiten direct oder unter Zwischenwirkung einer anderen Flüssigkeit in Berührung träten, so habe ich die Versuche darüber mehr, als vielleicht nöthig, vervielfältigt, mit durchaus entscheidendem und constantem Erfolge. Der folgende Paragraph enthält diese Versuche.

13) Wenn sich *Kupfervitriol* mit *Schwefelleber* zwischen Kochsalz befand, so erfolgte kein Ausschlag, wenn beide Flüssigkeiten durch Kochsalz in Verbindung standen, dagegen ein sehr kräftiger Ausschlag ($147^{\circ} - 46^{\circ}$), nach Seite der Schwefelleber, wenn beide durch Kupfervitriol communicirten. — Wenn sich *Salzsäure* mit *Aetzkali* zwischen Kochsalz befand, so erfolgte wiederum kein Ausschlag, wenn die verbindende Flüssigkeit Kochsalz war, dagegen ein Ausschlag nach Seite des Kali ¹⁾ ($16 + 1$; $10 + 4$; $7 + 5\frac{1}{2}$), wenn sie Salzsäure war. — Wenn sich *Schwefelsäure* mit *Kali* zwischen Glaubersalz befand, so erfolgte kein Ausschlag bei Verbindung durch Glaubersalz, dagegen ein Ausschlag nach Seite der Schwefelsäure ($45 - 1$; $35 + 2$) bei Verbindung durch Schwefelsäure. — Wenn sich *Salzsäure* mit *kohlensaurem Ammoniak* zwischen Salmiak befand, so erfolgte bei Verbindung durch Salmiak kein Ausschlag, dagegen ein Ausschlag ($47 - 4$; $32 + 4$; $23 + 6$), bei Verbindung durch Salzsäure. — Wenn sich *Kupfervitriol* mit *Blutlauge* zwischen Salmiak befand, so erfolgte nichts bei Verbindung durch Salmiak, dagegen ein Ausschlag nach

1) Die Richtung des Ausschlags wird vielleicht auffallen, ist indefs constant, und schließt sich an andere später vorkommende Fälle an.

Seite des Kupfervitriols ($35+1$; $24+1\frac{1}{3}$; $17\frac{1}{3}+3$) bei Verbindung durch Kupfervitriol. — *Salpetersäure* und *Kali* zwischen Brunnenwasser gab nichts bei Verbindung durch Brunnenwasser, dagegen $21+1\frac{1}{4}$ nach Seite der Säure bei Verbindung durch Salpetersäure. — *Schwefelsäure* mit *Kupfervitriol* zwischen Brunnenwasser gab nichts bei Verbindung durch Brunnenwasser, dagegen einen Ausschlag nach Seite der Säure bei Verbindung durch Schwefelsäure.

14) Wenn wirklich die Wirkungslosigkeit der Kette Salpetersäure, Salpeter, Kali in den erregenden Gefäßen und deren Verbindungsrohren davon abhing, daß auch in den zuleitenden Gefäßen Salpeter war; so war zu vermuthen, daß bei Veränderung der zuleitenden Flüssigkeit eine Wirkung durch jene Combination erfolgen würde. In der That, als die erregenden Gefäße respectiv mit Kali und Salpetersäure, ihre Verbindungsrohre mit Salpeter, die zuleitenden Gefäße aber mit Brunnenwasser gefüllt waren, erfolgte ein Ausschlag $14+1$. Brunnenwasser, dem Salpeter substituirt, gab wiederum nichts.

15) Einen andern Beweis, als den vorhin widerlegten, für einen auffallenden Einfluß der chemischen Wirksamkeit auf die Stromkraft glaubte ich bei meinen ersten Versuchen darin zu finden, daß die Kraft in allen Fällen so ausnehmend schnell abnahm. Wenn ich dann nach erfolgter Schwächung die Röhre No. 3, welche z. B. die Säure mit Kali (oder einer anderen Flüssigkeit) in den erregenden Gefäßen verband, herausnahm, neu mit Säure füllte, oder auch nur, nachdem ich ihr in das Kali gesetztes Ende abgespült und in Säure getaucht, wieder einsetzte, so zeigte sich die erste Kraft oder doch ein Theil der ersten Kraft wieder hergestellt. Ich schloß also, die Wirkung nehme deshalb so schnell ab, weil durch Verbindung der Säure mit dem Alkali sich eine Zwischenschicht salziger Flüssigkeit bilde, welche die

Wirkung aufhebe. Inzwischen ist dieser Versuch, der oft wiederholt gelang, wieder nur ein Beweis, der Vorsicht in Schlüssen lehren kann. Die Wirkungsabnahme hängt nämlich von einem ganz anderen Umstande, einer sogenannten Ladung der Platinplatten, ab, wie die folgenden Beobachtungen und Versuche evident beweisen; und die Wirkungswiederherstellung bei den angeführten Versuchen rührte blofs daher, dafs während der Manipulationen, welche mit der Zwischenröhre vorgenommen wurden, jene Ladung, welche mit bemerkenswerther Schnelligkeit sich ausbildet, aber auch wieder vergeht, ganz oder grosentheils schon wieder verschwunden war.

16) Wenn ich einen Versuch vollendet hatte, so verband ich, wie früher bemerkt, nach Beseitigung der die erregenden Gefäfsse verbindenden Zwischenröhre No. 3., die zuleitenden Gefäfsse jedesmal durch eine Röhre, welche dieselbe Flüssigkeit enthielt, als sie selbst, so dafs blofs diese beiden Gefäfsse mit dem Multiplicator einen Kreis bildeten, um mich von der fortbestehenden Homogenität der Platinplatten zu überzeugen. Hiebei nun konnte es nicht fehlen, dafs ich einen lebhaften Ausschlag der Nadel jedesmal nach der entgegengesetzten Seite von der wahrnahm, nach welcher er während des Versuchs gerichtet gewesen war; einen Ausschlag, der um so bedeutender war, je gröfser der ursprüngliche entgegengesetzte Ausschlag gewesen und je weiter ich die Wirkungsabnahme hatte gedeihen lassen; aber selbst schon dann war er immer sehr merklich und oft beträchtlich, wenn ich die Flüssigkeitskette auch nur so lange hatte geschlossen gelassen, um die Nadel einen Hin- und Rückgang machen zu lassen. Immer übrigens minderte sich unter dem Einflufs der Schliessung der zuleitenden Gefäfsse dieser Ausschlag schnell, und verschwand bald ganz. Natürlich mufsten diese Umstände den Verdacht in mir erwecken, dafs die Wirkungsabnahme entweder ganz oder doch

doch grofsentheils von dieser Ladung abhinge. Die folgenden Versuche beweisen das Erste.

17) *Schwefelsäure* mit *Kochsalz* wurde zwischen Brunnenwasser gebracht. Der Ausschlag nach Seite der Schwefelsäure war $27\frac{1}{2} - 0$; $23 + \frac{1}{2}$; $20 + 1\frac{1}{3}$. Als der Ausschlag noch $10 + 6$ betrug, wurde die mit Schwefelsäure gefüllte Röhre No. 3 schnell mit einer anderen, schon zuvor bereit gehaltenen, vertauscht, welche mit frischer Schwefelsäure gefüllt war; es fand aber auch *nicht der geringste merkliche Kraftzuwachs* statt. Jene Röhre heisse α , diese β . Bei nachheriger Schliessung der zuleitenden Gefäße für sich wurde die gewöhnliche starke Ladung wahrgenommen. Ich liefs sie verschwinden, und setzte jetzt, nach aufgehobener Schliessung der zuleitenden Gefäße, die Röhre β , die sich vorhin wirkungslos gezeigt hatte, ohne sie neu gefüllt oder auch nur ihre Enden abgewischt zu haben, wieder ein, so dafs (welche Vorsicht angegebenermafsen bei analogen Versuchen stets gebraucht ward) wieder dieselben Enden respectiv in dieselben Gefäße zu stehen kamen; jetzt ward ein Ausschlag $26 - 0$; $27 + \frac{1}{3}$ nach Seiten der Schwefelsäure erhalten. Die kleine Zunahme vom ersten zum zweiten Ausschlage ist ungewöhnlich, und rührt von irgend einem Nebenumstande her. Als die durch diesen Versuch hervorgebrachte Ladung abermals verschwunden war, wurde die erste Röhre α , ohne etwas mit ihr vorgenommen zu haben, wieder eingesetzt, und der Ausschlag war $27 + 1\frac{1}{3}$; $22 + 1\frac{1}{2}$.

Hier noch einige andere Versuche derselben Art. *Salzsäure* mit *Kochsalz* wurde zwischen Brunnenwasser gebracht. Der Ausschlag nach Seite der Salzsäure betrug $14\frac{1}{2} + 2$; $12 + 2\frac{1}{3}$. Als der Ausschlag auf $7 + 4$ herabgekommen war, ward die Salzsäure-Röhre No. 3 α wie vorhin mit einer frischen β vertauscht; es war wieder nicht die geringste Zunahme sichtbar. Der entge-

engesetzte Ausschlag der Ladung, der dann nach angegebener Weise beobachtet wurde, betrug $24 - 9^1$). Als die Ladung wieder verschwunden war, brachte jetzt die Röhre β , ohne sie abzuwischen von Neuem eingesetzt (natürlich nach Entfernung der Verbindungsrohre der zuleitenden Gefäße), einen Ausschlag $18 - 0$; $15 + 1$; $12 + 3$ hervor. Der unmittelbar nach diesen drei Hin- und Rückgängen beobachtete Ladungsausschlag betrug $20 - 8$.

Salpetersäure mit *Kali* wurde zwischen Brunnenwasser gebracht. Der Ausschlag nach der Seite der Salpetersäure betrug $21 + 1\frac{1}{4}$. Als er auf $8 + 6\frac{3}{8}$ herabgekommen war, ward der Röhre No. 3 α wiederum eine, mit frischer Salpetersäure gefüllte β substituiert, ohne dafs auch nur die geringste Zunahme des Ausschlags sichtbar gewesen. Der sofort nachher beobachtete Ladungsausschlag betrug $26 - 10$. Als die Ladung verschwunden war, ward wieder die Röhre α , ohne sie auch nur abgewischt zu haben, in *A* und *B* eingesetzt und ein Ausschlag $20\frac{1}{2} - 0$ beobachtet. Der unmittelbar nach diesem Hin- und Rückgang (wie immer durch Verbindung von *a* und *b*, und Entfernung von No. 3) beobachtete Ladungsausschlag betrug $11 - 5\frac{1}{4}$.

17) Die Becquerel'sche Kette unterscheidet sich von der unsrigen, in welcher die Strömung fraglos von der Wirkung der Flüssigkeiten auf einander abhängt, wesentlich blofs dadurch, dafs bei ihr die homogenen Platinplatten *in die heterogenen Flüssigkeiten selbst* eingetaucht sind. Wofern wirklich ihr Erfolg ebenfalls blofs

- 1) Dafs der Ausschlag durch die Ladung gröfser ausfallen kann, als der Ausschlag durch die Kraft, die ihn erzeugte, wie ich oft beobachtet habe, darf nicht befremden, weil bei der Schließung, welche zur Beobachtung der Ladung dient, ein großer Theil des Widerstandes der Kette wegfällt. In der That, trotz der Länge des Multiplcators, ist doch der Widerstand der dünnen Säulen Brunnenwasser in den Heberöhren nicht dagegen zu vernachlässigen.

von Wechselwirkung des Kali und der Salpetersäure abhängt, so darf kein gröfserer Erfolg erhalten werden, als bei unserer Kette, wenn unsere Kette, unter Beibehaltung desselben Leitungswiderstandes in eine Becquerel'sche verwandelt wird, dadurch, dafs man die Platinplatten aus den zuleitenden Gefäfsen in die erregenden, und die Röhre No. 3 aus den erregenden Gefäfsen in die zuleitenden übersetzt. Diefs aber verhält sich ganz anders. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

18) Als bei dem unter 10) angeführten Versuche die Kraft $7\frac{3}{4}^0$ gemessen war, wurde die Röhre No. 3 aus den erregenden Gefäfsen herausgenommen, ihre Enden gut in Salpeter abgespült und nun (mit ihrem Gehalt an Salpetersäure) in die zuleitenden Gefäfsen voll Salpeter eingesetzt. Die Platinplatten aber wurden, um frische Oberflächen mit den Flüssigkeiten in Berührung zu bringen, abgewaschen, sorgfältig mit Sandpapier geschauert, und nun in die erregenden Gefäfsen eingesetzt, in welcher die Flüssigkeit verblieb, wie sie zu Ende des vorigen Versuches gewesen war; jedenfalls also etwas geschwächt durch einigen Zuflufs aus den zuleitenden Gefäfsen. Dessenungeachtet war der erste Ausschlag auf Seiten der Säure (der bei unserer Kette in den frischen Flüssigkeiten blofs $40\frac{1}{4}$ —12 war) hier $150+20$; $142+25$; um 5 Min. nach dem Eintauchen noch $95+67$; um 10 Min. $85+75$; welche Kraft sich nach Drehung des Multiplicators um 90 durch die Methode der Oscillationen $=8,644$ fand. Man vergleiche diese mit der Kraft 0,140, welche in unserer Kette schon nach viel kürzerer Zeit erreicht war, und man wird gestehen müssen, dafs das, was die Wirkung der Flüssigkeiten auf einander zur Becquerel'schen Kette beiträgt, nicht sehr erwähnenswerth ist.

Der hier beschriebene Versuch, sowohl mit unserer Kette als der Umänderung derselben in die Becquerel's-

sche, wurde mit neu gereinigten Platinplatten wiederholt, blofs mit der Abänderung, dafs die Röhre No. 3 mit Kali statt mit Salpetersäure gefüllt war, und dafs die Platinplatten vor dem Umsetzen in die erregenden Gefäfsse nicht gereinigt, sondern mit der, ihnen aus den zuleitenden Gefäfsen anhängenden, Salpeterlösung eingesetzt wurden. Die Resultate waren dem vorigen so analog, dafs ich sie hier übergehen will, um noch durch einige andere Versuche mit verschiedenen Flüssigkeiten darzuthun, wie wenig im Allgemeinen die Strömung, die durch Wirkung der Flüssigkeiten rege wird, beiträgt zu derjenigen, welche homogene Metalle in differenten Flüssigkeiten erwecken.

Zuvor will ich jedoch noch Folgendes bemerken. Die obige Kraft 8,644, welche die homogenen Platinplatten in Kali und Salpetersäure zeigten, ist ungefähr $\frac{2}{3}$ von derjenigen, welche Zink und Kupfer in Salpeterlösung unmittelbar bei dem mit Schliessung verbundenen Eintauchen zeigten. Es ward nämlich, als Zink und Kupfer in die zuleitenden Gefäfsse getaucht wurden, während sowohl diese, und die erregenden Gefäfsse, und die drei Verbindungsröhren mit Salpeterlösung gefüllt waren, die Kraft 13,101 gefunden.

19) *Schwefelsäure* mit *Salmiak* wurde zwischen Salpeter gebracht. Statt Platin tauchte Kupfer in die zuleitenden Gefäfsse. Der Ausschlag auf Seiten der Schwefelsäure betrug $70,8 + 13$; $61,5 + 20,2$. Es wurde jetzt die Röhre No. 3 (voll Schwefelsäure) entfernt. Die zuleitenden Gefäfsse wurden durch eine Röhre voll Salpeter verbunden, die Kupferplatten zwar in ihren Gefäfsen gelassen, aber durch Herausziehen ihrer Verbindungsdrähte aus den Quecksilbergefsäfsen aus der Kette gebracht, und dafür in die erregenden Gefäfsse zwei wohlgereinigte Platinplatten gestellt, welche mit den Multiplicator-Enden verbunden wurden. Der Ausschlag auf Seiten der in der Schwefelsäure stehenden Platinplatte war $166 + 1$; 155.

20) Die beiden vorstehenden Versuche lassen noch den Einwand zu, daß vielleicht der Uebergangswiderstand des Platins und Kupfers in der Salpeterlösung so stark, in Säuren und Kali aber so schwach sey, daß er, trotz der Anwendung eines so langen Multiplicators, den enormen Unterschied der Resultate bei beiden Anordnungen erkläre. So unwahrscheinlich diese Annahme an sich ist, habe ich doch geglaubt, sie durch bestimmte Versuche widerlegen zu müssen, und daher später als Ergänzung zu No. 18 noch folgende Versuche (unter No. 21) gefügt, welche zeigen, daß auch dann das Uebergewicht der Wirkung beträchtlich zu Gunsten der Becquerel'schen Anordnung ist, wenn Kali in den zuleitenden Gefäßen, Salpetersäure und Salpeter in den erregenden enthalten ist, desgleichen, wenn Salpetersäure in den zuleitenden Gefäßen, Salpeter und Kali in den erregenden Gefäßen enthalten ist. Was nun aber vollends zeigt, daß die Becquerel'sche Anordnung der unsrigen nichts weniger als äquivalent ist, ist der Umstand, daß in beiden Fällen der Ausschlag durch die Becquerel'sche Anordnung *von entgegengesetzter Richtung* ist, als die unsrige.

21) *Salpeter* und *Salpetersäure* zwischen Kali (und Platin). Der Ausschlag nach der Seite des Salpeters betrug 33,5—6; 15—1,5. Nach kurzer Zeit betrug der Ausschlag nur noch wenige Grade, und die Platinplatten zeigten bei der gewöhnlichen Prüfungsmethode eine starke Ladung. Sie wurden herausgenommen, wie gewöhnlich vollständig und beide gleichförmig gereinigt, und nun in die erregenden Gefäße eingesetzt, nachdem die Röhre No. 3 mit ihrem Gehalt an Salpeter in die zuleitenden Gefäße gesetzt war. Der Ausschlag erfolgte nach Seite der Säure, und betrug 164,5+12,5; 158,5+8,5. Nach 5 Min. fand sich die Abweichung 81,5.

Salpeter mit *Kali* zwischen Salpetersäure (und Platin). Der Ausschlag betrug nach Seite des Kalis 47,7+17,5;

45,5+25; 38,5. Die Kraft blieb mehrere Minuten fast constant, nahm aber dann auf einmal rasch ab, in diesem Falle unstreitig nicht durch Ladung der Platten, sondern wegen eines zu starken Zuflusses der Flüssigkeiten zu einander, da der anfängliche Niveau - Unterschied wahrscheinlich etwas zu groß war. Durch Oeffnung der Kette liefs sich nämlich die Kraft nicht wieder herstellen. Natürlich konnte, wenn die Becquerel'sche Anordnung der unsrigen aequivalent wäre, bei Verwandlung dieser in jene, nun auch kein in Betracht kommender Ausschlag mehr entstehen. Als inzwischen die wohl gereinigten Platinplatten in die erregenden Gefäfsse und die, mit Salpeter gefüllte, Röhre No. 3 in die zuleitenden Gefäfsse gesetzt ward, erfolgte ein Ausschlag 168,5+1; 162 nach Seite des Salpeters.

Auch bei den nächstfolgenden beiden Versuchen (unter No. 22) wird man dieses Uebergewicht der Becquerel'schen Anordnung über die unsrige hinsichtlich der Stärke der Wirkung und zugleich den entgegengesetzten Ausschlag wieder finden.

22) *Salzsäure* ¹⁾ mit *kohlensaurem Natron* wurde zwischen Kochsalz gebracht. Es entstand ein Ausschlag nach der Seite des kohlensauren Natrons, der nicht genau gemessen wurde, aber jedenfalls nur zwischen 20° und 30° betrug, und sich dann wie gewöhnlich minderte. Als jetzt in analoger Weise als bei den vorigen Versuchen, mit Beibehaltung der Flüssigkeiten in den Gefäfsen und Röhren, die Anordnung in die des Becquerel'schen Versuches umgeändert wurde, entstand ein Ausschlag auf Seiten der Säure 142—29, der sich nur langsam minderte. Eine der stärksten Strömungen bei unserer Ketten-Anordnung habe ich erhalten, wenn *Ku-*

1) Die Salzsäure dieses Versuchs war nicht die, welche zu den übrigen Versuchen gedient hat, welche ich erst später anschaffte, sondern eine gemeine Salzsäure, mit so viel Wasser verdünnt, daß sie nicht mehr rauchte.

pfervitriol mit *Schwefelleber* zwischen Salmiak gebracht ward. Der Ausschlag nach Seiten der Schwefelleber betrug hier: $80+19$; $67+23$; $91+19\frac{3}{4}$; $50+25$. Aber auch diese Kette giebt, wenn man sie nach angezeigter Weise in eine Becquerel'sche umwandelt, einen viel stärkeren Strom *in entgegengesetzter Richtung*; nämlich $128+6$; $123+11$; $118+15$; $114+19$. Um 6 Min. nach der Schließung noch $79\frac{1}{4}+50$; $78\frac{1}{4}+51$. Die Röhre No. 3 wurde jetzt, neu mit Kupfervitriollösung gefüllt, wieder in die erregenden Gefäße eingesetzt, worin die Platinplatten stehen blieben; so daß jetzt die zuleitenden außer der Kette waren; der Ausschlag war wieder auf Seite der Kupfervitriollösung: $165-4$.

23) Wie sehr bei Ketten aus zwei Flüssigkeiten und einerlei Metall die Wirkung der Flüssigkeiten auf die Metalle, sey es nun durch ändernden Einfluß oder durch Spannungen, in Betracht kommt, geht unter andern auch daraus hervor, daß man mit denselben Flüssigkeiten und bei sonst gleichgehaltenen Umständen die verschiedensten Werthe erhält, je nachdem man dieses oder jenes Metall dabei anwendet. Die Unterschiede sind so beträchtlich, daß sie, bei Anwendung des langen Multipliers, nicht durch einen verschiedenen Uebergangswiderstand erklärbar seyn würden, und oft erhält man hiebei gerade mit den negativeren Metallen die stärksten Werthe. Beobachtungen dieser Art habe ich viele gemacht. Hier nur einige, die ich vor Kurzem mit besonderer Sorgfalt angestellt habe.

Es wurden zwei Gefäße, eins mit *Salmiak*, das andere mit *Kali*, gefüllt und durch eine Röhre voll Salmiak verbunden. In diese Gefäße wurden zwei Platinplatten (etwas über 1 Quadratzoll von jeder) getaucht und nach 2 Minuten langem Stehen darin geschlossen. Die Kraft fand sich, durch die Methode der Oscillationen gemessen, 18,14. Derselbe Versuch, mit Kupfer in derselben Flüssigkeit angestellt, liefs bloß die Kraft 6,17

finden; welches das Mittel aus zwei Wiederholungen mit verwechselten und neu gereinigten Platten ist, deren Werthe nahe übereinstimmen. Als darauf der Versuch mit neugereinigten und verwechselten Platinplatten in denselben Flüssigkeiten wiederholt ward, ergab sich sehr nahe wieder die beim ersten Versuche gefundene Kraft.

Kupfer zeigt also in Kali und Salmiak eine fast drei Mal geringere Kraft, als Platin; was zugleich beweist, daß die Stärke der Kraft sich auch hier ganz und gar nicht nach der Angreifbarkeit der Metalle richtet.

Hier ein anderes Beispiel: ein Gefäß mit concentrirter *Schwefelleber* und ein anderes mit *Brunnenwasser* wurden durch eine Röhre voll Brunnenwasser verbunden, und in beide Gefäße homogene Metallplatten gestellt. Mit dem Moment des Eintauchens erfolgte zugleich die Schließung, und da die Nadel anfangs parallel den Windungen stand, wurden die Gränzen des ersten Hin- und Hergangs notirt. Für jedes Metall wurden zwei Versuche mit neu gereinigten und verwechselten Platten angestellt. Die folgenden Zahlen sind das Mittel dieser beiden Versuche. Zu jedem neuen Versuche wurde die Schwefelleberlösung erneuert, um nicht mit einer, durch den vorherigen Versuch schon veränderten Flüssigkeit zu thun zu haben. Es war Sorge getragen, daß in das Gefäß und die Röhre voll Brunnenwasser keine Schwefelleberlösung steigen konnte, indem bei jedem Versuche ein etwas höheres Niveau des Brunnenwassers als der Schwefelleber angewandt ward; was nöthig ist, um nicht das Leitungsvermögen der Flüssigkeit in der Zwischenröhre abzuändern. Die Größe der eintauchenden Oberfläche war überall dieselbe.

Es ergab sich nun für die verschiedenen angewandten Metalle Folgendes:

Platin	136 + 19,5
Rothenburger Kupfer	134,7 + 11,3
Gereinigtes Wismuth	91,8 + 2,8

Gereinigtes Antimon	77,5 + 13,8
Englisches Kernzinn	58,0 + 15,0
Freiberger Probir-Blei	49,5 — 3,4
Destillirtes Zink	35,5 — 33,0 ¹⁾ .

Bei allen diesen Metallen verhält sich das in der Schwefelleber stehende Metall als positiv gegen das im Brunnenwasser stehende gleichartige ²⁾, und wie man sieht, um so stärker, je näher das Metall dem negativen Ende der galvanischen Spannungsreihe liegt ³⁾. Wie möchten sich diese Unterschiede aus der Voraussetzung erklären lassen, daß die Berührung der Schwefelleber mit dem Brunnenwasser, die überall dieselbe blieb, Ursache an der Strömung sey.

Ferner ist wohl Obacht zu nehmen, daß man, wenn man die Metalle eine Zeit lang in der Schwefelleber und dem Brunnenwasser hat stehen lassen, ehe man sie schließt, wesentlich andere Werthe erhält, als unmittelbar beim Eintauchen, weil, wie ich mich wenigstens für mehrere Metalle überzeugt habe, die positive Aenderung derselben vom Anfange an abnimmt, unabhängig von der Schließung.

Beiläufig mag bemerkt werden, daß man, wenn man die Metalle, in Schwefelleberlösung stehend, mit dem vorragenden Ende am Condensator entladet, während die Schwefelleberlösung mit dem Boden communicirt, ebenfalls um so stärkere Wirkung erhält, je negativer das Metall ist. Die Ladung des Condensators ist negativ

- 1) Das Zink in der Schwefelleberlösung blieb nach dem ersten Hin- und Rückgange, welcher eine Positivität desselben anzeigte, dauernd negativ gegen das andere, übereinstimmend bei beiden Versuchen mit verwechselten Platten.
- 2) Destillirtes Wasser, bei einigen Metallen dem Brunnenwasser substituiert, gab dieselbe Richtung des Ausschlags.
- 3) Kupfer, gereinigtes Wismuth und Antimon stehen bei Prüfung in destillirtem Wasser entschieden in der obigen Reihenfolge vom negativsten zum positivsten.

wie es nicht anders seyn kann, wenn der in der Flüssigkeit stehende Theil positiv verändert ist.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

II. Ueber das chemische und das magnetische-Galvanometer; von M. Jacobi.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *Bullet. scient. der Petersburger Academie*, T. V.)

Bald nach der Erfindung der Volta'schen Säule bediente man sich häufig der bekannten Wasserzersetzungssapparate als eines Maafses, um die Wirkung der verschiedenen Säulen nach der Anzahl oder Gröfse der Elemente, der Stärke der Ladung u. s. w. mit einander zu vergleichen. Man kam aber hierbei zu keinen oder nur zu unerheblichen Resultaten, auch nicht sobald zum Bewußtseyn, dafs dieser Mangel an Erfolg nothwendig der Unzulänglichkeit der Beobachtungs- oder vielmehr der ganzen Betrachtungsweise zugeschrieben werden müsse. Erst das Ohm'sche Gesetz und Fechner's Untersuchungen haben uns den Einfluß kennen gelehrt, den die verschiedenen Elemente der geschlossenen Kette ausüben, und wie derselbe in Rechnung zu bringen sey. — Neuerdings hat sich Faraday in seiner 7ten Reihe ¹⁾ der Wasserzersetzungssapparate, die er Volta - Elektrometer nennt, bedient, um das von ihm aufgestellte Gesetz zu bestätigen, dafs die elektrolytischen Zersetzungen, welche innerhalb der geschlossenen Kette vor sich gehen, sich verhalten, wie die Aequivalente der zersetzten Substanzen, oder vielmehr: dafs die elektrolytische Zersetzung, das eigentliche Maafs für die chemischen Aequivalente abgebe. Da nun dasselbe Gesetz auch für die Batterie

1) S. *Annal. Bd. XXXIII S. 316.*

gilt, und jedem Atom der zersetzten Substanz ein Atom Zink entspricht, das in jeder Zelle der Batterie aufgelöst wird, so kann man mit Leichtigkeit eine öconomische Vergleichung bilden und die Kosten einer jeden elektrolytischen Zersetzung berechnen. Man übersieht, dafs es in letzterer Beziehung hauptsächlich darauf ankommt, die Zersetzung durch so wenig Plattenpaare wie möglich herzustellen, dafs es ferner, wenn dieselbe einmal vor sich geht, völlig gleichgültig ist, ob die Batterie stark oder schwach geladen ist, also mehr oder weniger kräftig wirkt, ob sie constant ist, oder ob sie, wie die gewöhnlichen Hydroketten, schnell in ihrer Wirkung abnimmt, endlich ob die Elektroden, zwischen welchen die Zersetzung vor sich geht, eine gröfsere oder geringere Oberfläche darbieten. Indessen ist die rein öconomische Frage gewöhnlich nicht das Einzige; häufig macht sich auch die Zeit, in welcher eine Production geliefert werden kann, als wesentliches Element geltend; noch andere zufällige Bestimmungen treten auf, welche modificiren und beschränken. Einer allgemeinen Betrachtung läfst sich dieser Gegenstand nicht unterwerfen, da es durchaus auf specielle Umstände ankommt. Es fragt sich aber, ob es, ungeachtet dieser Nebenumstände, überhaupt irgend einen Vortheil darbiete, das Minimum der Plattenpaare, das zu einer elektrolytischen Zersetzung erfordert wird, zu überschreiten, und ob, wenn man eine energischere Wirkung durch eine mehrplattige Batterie erhält, nicht viel mehr Nachtheile, sowohl in Bezug auf den öconomischen Effect als auch in Bezug auf die Zeit der Production, eintreten. Nach dem Ohm'schen Gesetze ist dieses in der That der Fall, wenn man auf die Ladungsphänomene keine Rücksicht nimmt, und den Leitungswiderstand des in die Kette gebrachten Elektrolyten als eine constante Gröfse ansieht. Wir werden später sehen, welche Modificationen hierbei eintreten.

Es wird von vielen Physikern stillschweigend ange-

nommen, daß die chemischen, thermischen und magnetischen Effecte des Stroms proportional zu einander sind. Ein experimenteller Beweis dafür ist, mit Ausnahme einiger dahin schlagenden Arbeiten von Pouillet ¹⁾, so viel mir bekannt, nicht geliefert; Alles berechtigt aber zu dieser Annahme. Von den physiologischen Effecten kann man dieses nicht behaupten, weil noch kein Maafs dafür aufgefunden ist. Dieser Proportionalität der Effecte gemäß kann keine Unterscheidung der Ströme nach den verschiedenen Elektrizitätsquellen mehr zugestanden werden; und in der That lassen sich alle oder die meisten bemerkbaren Anomalien entweder leicht durch Rückführung auf das Ohm'sche Gesetz erklären, oder verschwinden schon von selbst vor einer wirklichen Messung. Jeder Beweis für den Parallelismus der verschiedenen Effecte ist also zugleich als ein indirecter Beweis gegen die Annahme besonderer specifischer Eigenschaften dieser oder jener Ströme zu betrachten. Diese und noch eine andere practische Rücksicht veranlaßten mich zu einer Reihe von Versuchen über die chemischen und magnetischen Effecte des galvanischen Stromes, und zwar schien es mir nothwendig, mit stärkeren Strömen zu operiren als bisher geschehen war. Ist der Parallelismus beider Effecte erwiesen, so kann man, eben so wie für die Wasserzersetzung, auch für den Magnetismus die Frage lösen, welche Kosten die Unterhaltung einer gewissen magnetischen Intensität oder der Bewegung einer elektro-magnetischen Maschine erfordert. Man darf während des Ganges der letzteren nur eine eingeschaltete Bussole beobachten, die vorher irgend wie auf einen Elektrolyten bezogen worden. Aus den Ablenkungen der Nadel wird sich mit großer Sicherheit die Consumption des Zinks ersuchen lassen, wobei noch der merkwürdige Umstand stattfindet, daß jede Modification im Gange der Maschine zugleich die Stärke des Stromes und mithin den chemischen Effect in der Batterie afficirt. Ja, aus

1) Ann. Bd. XXXXII S. 303.

der Beobachtung der Bussole ergibt es sich, wie ich bei einer andern Gelegenheit zeigen werde, sogleich, ob der veränderte Gang der Maschine, der Batterie oder dem eigentlichen Bewegungsapparate mit seinem Arbeitsmechanismus zuzuschreiben sey. Es ist dieses ein wesentlicher Vorzug, den die elektro-magnetische Triebkraft vor allen anderen voraus hat.

Die Versuche, welche ich die Ehre habe der Academie vorzulegen, beschränken sich nur auf die Vergleichung des magnetischen Galvanometers und des Voltaelektrometers. Dafs die Angaben des letzteren, das sich auf die Wasserzersetzung bezieht, der Zinkconsumption in der Batterie entsprechen, sehe ich durch Faraday's und Daniell's Versuche so als erwiesen an, dafs ich einer weiteren Bestätigung derselben mich überheben zu können glaube.

Als magnetisches Galvanometer bediente ich mich der in einer früheren Arbeit erwähnten, nach Nervander's Angabe construirten Tangentenbussole, bei welcher die Stärke der Ströme bis zu einer Ablenkung von etwa 60° den Tangenten der Ablenkungswinkel proportional ist. Von der Construction derselben will ich nur Folgendes erwähnen: Da die Nadel an einem, etwa 1' langen Seidenfaden suspendirt ist, so würde die lange Dauer der Schwingungsbewegungen nicht nur viel Unbequemes haben, sondern Beobachtungen der Art eigentlich unmöglich machen. Deshalb ist in der Mitte der Nadel unten ein kleiner Flügel von Platinblech befestigt, welcher in ein Gefäfs mit sehr reinem und feinem Oel taucht. Die Viscuosität des letzteren bringt nach einigen Schwingungen die Nadel vollkommen zur Ruhe, ohne zu verhindern, dafs sie mit grofser Genauigkeit auf den Normalstand zurückgeht. Quecksilber, auch das reinste, statt des Oels, ist nicht zu gebrauchen, weil die Schwingungsbewegungen ebenfalls sehr lange währen, und die Nadel in der Ruhe oft um mehrere Grade vom Normal-

stande differirt. So einfach dieses Mittel ist, so verdankt die Tangentenbussole ihm doch einen grossen Theil ihrer Brauchbarkeit.

Der angewandte Wasserzersetzungsapparat bietet nichts Eigenthümliches dar. Die gemengten Gase wurden gemeinschaftlich über Wasser in einer Röhre aufgefangen, welche in 110 Kubikcentimeter getheilt war. In den folgenden Tabellen sind zwar 10tel Kubikcentimeter angegeben, indessen machen Capillarität und Parallaxe die Beobachtungen bis auf 0,3 ungewiss. Die Platinelektroden waren $\frac{1}{4}$ " breit und 3" lang, die Flüssigkeit zwischen denselben verdünnte Schwefelsäure von 1,3 spec. Gew., wobei, nach Faraday's Angabe, wenig oder gar keine Absorption der Gase stattfinden soll. Die Bussole und das Voltaelektrometer befanden sich hinter einander in der Kette. An letzterem wurde die in einer bestimmten Zeit entwickelte, auf den atmosphärischen Druck zurückgebrachte Gasmenge beobachtet, aber nicht während der Entwicklung selbst, vielmehr wurde die Kette am Anfange der Zeitbeobachtung *a tempo* mit dieser geschlossen, und nach Beendigung derselben *a tempo* wieder aufgehoben. Es findet hierbei zwar einige Ungewissheit in der Zeitbeobachtung statt, ist indessen die Einrichtung des Oeffnens und Schliessens gut und bequem, so mag dieselbe nicht mehr als 0,3 betragen. Anders ist es mit dem Umstande, daß nach Aufheben der Kette die zuletzt gebildete Gasblase nicht mehr in der Röhre aufsteigen kann, weil sie nicht Druck genug hat, um die Capillarität in der Gasableitungsrohre und die Wasserhöhe in der pneumatischen Wanne zu überwinden. Da sich ausserdem die Flüssigkeit zwischen den Platinplatten bei starken Strömen bedeutend erhitzt, nach dem Aufheben der Kette sich aber plötzlich abkühlt, so wird auch hierdurch nicht nur das Entweichen der zuletzt gebildeten Gasmenge verhindert, sondern auch ein Zurücktretten des Wassers in dem Gasableitungsrohre ver-

anlaßt, welches oft auf die folgende Beobachtung einen Einfluß hat, indem eine namhafte Zeit verstreicht, ehe dieses Wasser wieder ausgetrieben wird. Es ist daher gewöhnlich die Vorsicht beobachtet worden, kurz vor der eigentlichen Beobachtung, die Kette einige Secunden lang zu schliessen und einige Gasblasen austreichen zu lassen. Ungeachtet dieser Fehlerquellen, welche verursachen, daß die gemessene Gasmenge etwas geringer ist, als die wirklich entwickelte, scheint mir diese Beobachtung dennoch sicherer zu seyn, als diejenige, wo die Gasmenge während der Entwicklung selbst gemessen wird, oder als die, wo man die Zeit, in welcher sich ein bestimmtes Gasvolumen entwickelt, beobachtet. Das durch Aufsteigen der Gasblasen verursachte Aufwallen der Flüssigkeit macht den Stand derselben immer äußerst ungewiß. Der von Bischoff angegebene, sonst sehr sinnreiche Apparat (Gehler's physik. Wörterb. 4. Bd. 2. Abth. S. 884) konnte aus verschiedenen Gründen hier keine Anwendung finden. Da sich während der Beobachtungen der Stand der Nadel etwas verändert, so sind die in der zweiten Kolumne der nachfolgenden Tafeln angegebenen Winkel die Mittel aus den anfänglichen und Endablenkungen. In den ersten Columnen ist die Anzahl der Elemente angegeben, woraus die Batterie bei den verschiedenen Strömen bestand. Die Zinkplatten hatten 6" Seite, und befanden sich in Kupfertrögen von einer besonderen Construction, deren Beschreibung ich einer anderen Gelegenheit vorbehalte. Für den gegenwärtigen Zweck kommt es hierauf weniger an, da die Ströme wirklich gemessen worden sind; es genügt zu wissen, daß die stärkeren oder schwächeren Ströme durch angemessene Vermehrung oder Verminderung der Anzahl der Plattenpaare hervorgebracht worden sind. Pouillet hat dasselbe bewirkt, indem er im Voltaelektrometer entweder Flüssigkeiten von verschiedener Leitungsfähigkeit anwandte, oder Elektroden von verschiedener Beschaf-

fenheit nahm. Die Dauer der Beobachtungen betrug 2', bei den Versuchen mit 12 Plattenpaaren aber nur 1½', da die calibrierte Röhre, worin das Gas aufgefangen wurde, für eine längere Entwicklung zu klein war. Mehr nicht als 13 Plattenpaare sind angewandt worden, weil der Gasapparat die starke, durch bedeutende Ströme veranlaßte Erwärmung der Flüssigkeit nicht gut ertrug, und ein jedesmaliges Abkühlen zu viel Zeit erfordert hätte. Die Gasentwicklung in den Tabellen ist für eine Minute berechnet.

Tab. I.

Anzahl der Plattenpaare.	Ablenkungswinkel α .	Gasmenge in 1' = G Kubikcent.	Berechnete Gasmenge Kubikcent.	Berechnete Gasmenge in Procenten.
13	47° 30'	56,85	56,75	99,8
12	45 48	53,5	53,5	100
11	42 46	47,85	48,1	100,5
10	39 53	43,65	43,45	99,6
9	36 33	38,1	38,55	101,2
8	33 8	33,8	33,95	100,4
7	28 41	28,5	28,45	99,8
6	23 56	23,55	23,1	98,1
5	19 1	18,1	17,95	99,2
4	13 27	12,5	12,45	99,6
3	7 27	7,05	6,8	96,5

Die vierte Kolumne ist nach der Formel berechnet $G = 52 \tan \alpha$, wo die Constante, welche für 1 Zeitminute und für Kubikcent. gilt, nach der Methode der kleinen Quadrate aus den 11 Beobachtungen gefunden ist.

Bei den folgenden Versuchen der Tab. II ist von den schwächeren zu den stärkeren Strömen übergegangen worden, um zu sehen, ob die Erwärmung der Flüssigkeit zwischen den Platinplatten, wenn sie allmählich abnimmt oder zunimmt, einen wesentlichen Einfluß ausübe.

Tab.

Tab. II.

Anzahl der Plattenpaare.	Ablenkungswinkel α .	Gasmenge in $1' = G$ in Kubikcent.	Berechnete Gasmenge in Kubikcent.	Berechnete Gasmenge in Procenten.
3	9° 5'	8,5	8,5	100
4	14 31	13,7	13,75	100,4
5	19 21	19	18,65	98,2
6	23 20	23	22,9	99,6
7	26 57	27,4	27	98,5
8	30 30	31,45	31,3	99,5
9	33 15	34,5	34,85	101
10	35 20	37,75	37,65	99,7
11	37 20	40	40,5	101,2
12	38 59	42,7	43	100,7
13	39 32	44,2	43,85	99,2

Die vierte Columne ist nach der Formel $G = 53 \tan \alpha$ berechnet, wo der constante Coëfficient ebenfalls nach der Methode der kleinen Quadrate gefunden ist. Dafs die beiden Constanten etwas von einander abweichen, mag daher kommen, dafs bei der letzten Reihe namentlich die stärkeren Ströme viel weniger constant waren wie früher, so dafs der Stand der Nadel nicht so scharf beobachtet werden konnte. Dieses stärkere Wogen ist indessen weniger der Batterie, als dem Volta-Elektrometer und dessen Ladungserscheinungen zuzuschreiben. Berechnet man beide Beobachtungsreihen zusammen, so erhält man die Formel $G = 52,45 \tan \alpha$. Nach Beendigung der letzten Beobachtungsreihe wurde noch ein Versuch mit 25 Plattenpaaren angestellt. Die Ablenkung betrug im Mittel $54^\circ 40'$ und die Gasentwicklung in 1 Minute 77 Kubikcent. Die Rechnung giebt 74 Kubikcent., welche Differenz theils den besonders starken Schwankungen der Nadel, theils dem Umstande zugeschrieben werden mufs, dafs über 50° hinaus das Gesetz der Tangenten für die Bussole nicht mehr in aller Strenge gilt. Uebrigens stimmen die berechneten Werthe mit den beob-

achteten nahe genug überein, um das Gesetz zu bestätigen, dafs: *die Wasserzersetzung der durch das magnetische Galvanometer gemessenen Stärke der Ströme proportional ist.*

Der schwächste Strom, den Pouillet bei seinen Versuchen anwandte ¹⁾, bedurfte 919', um 2 Kubikcent. Hydrogen oder 3 Kubikcent. gemengte Gase zu erzeugen, was für 1' ungefähr 0,2 Kubikcent. ausmacht. Mit 25 Plattenpaaren wurden in derselben Zeit, nach den obigen Versuchen, 77 Kubikcent. erzeugt. Das oben ausgesprochene Gesetz gilt also innerhalb der ziemlich weiten Gränzen von Strömen, die 0,2 Kubikcent., bis zu solchen, die 77 Kubikcent. gemengte Gase in der Minute entwickeln. Man sieht zugleich hieraus, dafs wenn ein Theil des gemengten Gases durch die elektrolysirte Flüssigkeit, oder durch das Sperrwasser der pneumatischen Wanne absorbirt wird, dieser Theil so gering ist, dafs für die meisten Fälle der Praxis eine Correction dafür entbehrt werden kann. Dafs aber wirklich Gas absorbirt wird, zeigt einerseits ein Versuch mit dem Eudiometer, in welchem nach dem Verpuffen des Gasgemenges ein geringer Ueberschufs von Hydrogen nachblieb, andererseits aber der entschiedene Geruch nach Phosphorwasserstoffgas, welchen das Sperrwasser im Laufe der Versuche annimmt.

Die folgende Tab. III enthält eine Versuchsreihe derselben Art, bei welcher aber, aufser der Tangentenbussole, noch die elektro-magnetische Wage, der bei einer andern Gelegenheit Erwähnung geschehen ist ²⁾, in den Volta'schen Kreis mit eingeschaltet war. In den Tabellen I und II sind, wie erwähnt worden, die Ablenkungen, die Mittel aus den anfänglichen und Endbeobachtungen, was nur dann streng richtig ist, wenn

1) Annal. Bd. XXXXII S. 297.

P.

2) Annal. Bd. XXXXVII S. 226.

P.

die Veränderungen des Stroms während der Zeit der Beobachtung regelmässig sind; aber da oft mehr oder weniger starke Sprünge vorkommen, so ist es wünschenswerth, während der Zeit der Beobachtung einen vollkommen constanten Strom zu haben. Dieses kann erreicht werden, wenn in den Kreis noch ein, mit Bequemlichkeit zu verändernder, fester oder flüssiger Leitungswiderstand eingeschaltet wird. Die Beschreibung der zu diesem Zwecke besonders construirten Apparate, die ich *Stromregulatoren* nenne, behalte ich einer anderen Gelegenheit vor. Sie lassen sich leicht manipuliren, und möchter bei ähnlichen galvanischen Versuchen kaum entbehrt werden können. Bei den folgenden Versuchen ist ein Stromregulator mit festem Leitungswiderstande gebraucht worden, um die Erscheinungen der Hydrokette nicht noch mehr zu compliciren. Die Wage und die Tangentenbussole, die 28 Fufs von einander abstanden, um nicht auf einander zu wirken, sind gleichzeitig von zwei Beobachtern beobachtet worden. Da die Wage das empfindlichere Instrument ist, so wurden nach deren Angabe die Ströme constant erhalten. Die Dauer der Gasentwicklung betrug gewöhnlich 3 Minuten, bei 11, 12 und 13 Plattenpaaren aber nur 2 Minuten, bei 2 Plattenpaaren dagegen 10 Minuten. Zu bemerken ist noch, dafs bei diesen Beobachtungen die Multiplicatorspirale der Nadel näher gerückt wurde, um die Empfindlichkeit für die schwächeren Ströme zu vermehren, weshalb auch diese Beobachtungen mit den früheren nicht verglichen werden können.

Tab. III.

Anzahl der Platten- paare.	Gewicht an der Wage in Milligrm.	Ablenkungswin- kel α .	Gasmenge in $V=G$ in Kubik- centimetern.	Berechnete Gasmenge Kubikcent.	Berechnete Gasmenge in Procenten.
2	10	0° 56'	0,51	—	—
3	110	8 20	4,7	4,5	95,7
4	210	15 36	8,83	8,6	97,4
5	320	23 10	13,27	13,17	99,2
6	415	29 20	17,4	17,3	99,4
7	500	34 6	20,9	20,87	99,9
8	580	38 28	24,73	24,4	98,9
9	645	41 32	27,36	27,27	99,6
10	725	45 4	30,8	30,87	100,2
11	800	47 56	34,17	34,13	99,9
12	860	50 4	36,75	36,8	100,1
13	920	52 2	39,15	39,47	100,8

Die Berechnung in der fünften Columne ist nach der Formel geführt $G=30,8 \tan \alpha^1$). Die erste Beobachtung ist bei der Berechnung des constanten Coëfficienten weggelassen. Obgleich auch hier die berechneten Werthe mit den beobachteten ziemlich gut übereinstimmen, so deuten doch die Zahlen in der letzten Columne darauf hin, daß entweder eine constante Fehlerquelle stattfinden muß, oder daß das Gesetz selbst einer Correction bedarf. Dieses aufzusuchen scheint vorläufig nicht sehr dringend zu seyn, da das Resultat der Versuche dem Gesetze auf eine Weise entspricht, die man kaum zu erwarten berechtigt war, bedenkt man, daß hier vier Beobachtungselemente zusammenkommen, wovon schon jedes für sich größeren oder geringeren Irrthümern exponirt ist: ich meine nämlich die Regulirung des Stroms und die Beobachtung der Zeit, der Tangentenbussole und des entwickelten Gasvolumens.

Wir können also mit Zuversicht das Gesetz annehmen, daß die chemischen und magnetischen Effecte des

1) Ist W das in einer Stunde zersetzte Gewicht Wasser in Grm. ausgedrückt, so ergibt sich aus der obigen Formel $W=0,9926 \tan \alpha$.

Volta'schen Stromes vollkommen proportional zu einander sind, und dafs wiederum, in Bezug auf die Messung, das magnetische Galvanometer oder die verwandten Zersetzungsapparate gleiche Legitimität besitzen. Hat man daher eine Bussole ein- für allemal auf einen Elektrolyten bezogen, so kann man dadurch mit eben der Sicherheit, als durch das Volta-Elektrometer, die Atomengewichte der Körper bestimmen. Ja, die Angaben dieser Bussole sind dann als absolute Maafse zu betrachten, so dafs sich die Physiker leichter über angegebene und etwa bestrittene Effecte verständigen können. Bei den empfindlicheren Multiplicatoren, die nicht gut unmittelbar auf eine elektrolytische Action bezogen werden können, mufs dieses mittelbar durch einen andern Galvanometer geschehen. So z. B. sind die Pouillet'sche Sinusbussole und die von mir angewandte Tangentenbussole zwei völlig mit einander bekannte Instrumente. Der Strom, der meine Nadel um 1° ablenkt, wird dort eine Ablenkung von $12^\circ 53'$ bewirken. Eine ähnliche Vergleichung könnte auch mit der von Becquerel gebrauchten elektro-magnetischen Wage gemacht werden, wenn überhaupt zu begreifen wäre, wie damit gemessen worden ist.

Wenn wir auch aus dem Vorhergehenden zu schliessen berechtigt sind, dafs es bei chemischen Zersetzungen einzig und allein auf die Stärke des Stroms, gar nicht aber auf die Anzahl der Plattenpaare oder sonst auf die Quelle ankommt, wodurch derselbe hervorgebracht oder modificirt wird, so wird es doch nicht überflüssig seyn, noch folgende Versuche anzuführen, um so mehr, da in neuerer Zeit Manches von neuen Entdeckungen specifischer Eigenschaften dieser oder jener Ströme erzählt wird.

1) Mit 6 Plattenpaaren wurden durch einen Strom, der 200 Milligrm. an der Wage mafs, 26 Kubikcent. Gas in 3' entwickelt. Eine Batterie von 25 Plattenpaaren wurde durch Einschaltung einer grofsen Länge dünnen Drahtes so weit geschwächt, bis die Angabe der

Wage wieder auf 200 Milligrm. reducirt war. Bei zwei auf einander folgenden Beobachtungen erhielt man durch diese Batterie von 25 Plattenpaaren in 3' resp. 26,3 und 26,2 Kubikcent.

2) Mit 2 Plattenpaaren wurden durch einen Strom, der 20 Milligrm. an der Wage mafs, 5,5 Kubikcent. Gas in 6 Minuten entwickelt. Eine Batterie von 7 Plattenpaaren, deren Strom ebenfalls auf 20 Milligrm. reducirt wurde, gab bei zwei Versuchen in 6' resp. 5,7 und 5,5 Kubikcent., eine Batterie von 10 Plattenpaaren unter denselben Bedingungen 5,4 und 5,6 Kubikcent. Ich will anführen, dafs die 7plattige Batterie für sich, ohne Schwächung durch einen eingeschalteten Leitungswiderstand, 398 Kubikcent. in 6', die 10plattige aber 579 Kubikcentimeter entwickelte, woraus man denn ersieht, dafs ein hydro-elektrischer Strom, der auf $\frac{1}{103}$ seiner ursprünglichen Stärke reducirt worden, seine wesentlichen Eigenschaften beibehält.

3) Ich habe früher (*Mém. sur l'application de l'Electromagn. p. 43*) meine Ansicht über die Ursache der gleichförmigen Geschwindigkeit der elektro-magnetischen Maschinen dahin ausgesprochen, dafs dieselbe zum Theil den magneto-elektrischen Strömen zuzuschreiben sey, welche sich, wie ein verständiger Blick auf den Commutator und die ganze Anordnung zeigt, nothwendigerweise entwickeln müssen, und zwar *immer* in einer Richtung, die der des galvanischen Stroms entgegengesetzt ist. Ich habe seither, obgleich sie bestritten worden, keinen Grund gehabt, von dieser Ansicht abzugehen. Die eingeschaltete Tangentenbussole giebt nun ein vortreffliches Mittel ab, die Stärke der Ströme während der Bewegung der Maschine mit denen zu vergleichen, welche stattfinden, wenn die Bewegung auf eine mechanische Weise gehemmt wird, die Maschine sich also in Ruhe befindet. Ich will ausdrücklich hier bemerken, wie die oben angeführte Einrichtung mit dem Platinflügel, wel-

cher in ein Gefäß mit Oel taucht, uns in den Stand setzt, die Nadel während der Bewegung mit eben der Schärfe wie sonst zu beobachten, ungeachtet beständige Oscillationen in der Stärke der Ströme stattfinden. Die Wichtigkeit solcher Beobachtungen für die Theorie der elektro-magnetischen Maschinen leuchtet ein. Es fragt sich also zunächst, welchen Einfluß hat dieser magneto-elektrische Gegenstrom auf die chemischen Effecte in der Batterie? Er kann durchgehen, ohne zu zersetzen, er kann in entgegengesetzter Richtung zersetzen, er kann die Wirkung des galvanischen Stromes verringern. Das eingeschaltete Volta-Elektrometer wird uns hierüber belehren. Im ersten Falle wird die entwickelte Gasmenge bei der Ruhe und bei der Bewegung dieselbe seyn. Im zweiten Falle wird sich an beiden Platin-Elektroden Hydrogen und Oxygen zugleich entwickeln, wie es bei dem Clarke'schen und verwandten magneto-elektrischen Apparaten der Fall ist; in der Batterie würde sich die Kupferplatte zugleich oxydiren, und an der Zinkplatte, die in gleichem Maasse wie früher aufgelöst würde, zugleich sich Hydrogen entwickeln. Im dritten Falle endlich wird sich die ganze entwickelte Gasmenge und die galvanisch-chemische Action in der Batterie vermindern. Ich muß gestehen, daß ich immer der zweiten Ansicht und der Meinung war, für den Fall der elektro-magnetischen Maschinen wäre es möglich, daß die Angaben der Bussole und des Volta-Elektrometers nicht mit einander correspondirten. Um diese Frage zu entscheiden, wurden bei einer elektro-magnetischen Maschine die Tangentenbussole und ein Wasserzersetzungsapparat zugleich hinter einander eingeschaltet, und beide während der Ruhe und während der Bewegung der Maschine beobachtet. Mit 12 Plattenpaaren betrug die Ablenkung der Nadel im ersten Falle $23^{\circ} 33'$; bei einer Geschwindigkeit von 632 Umdrehungen in der Minute ging sie aber auf 13° zurück. Wir haben also $\text{tang } 23^{\circ} 33' : \text{tang } 13^{\circ}$

$=1 : 0,53$. Die Gasentwicklung betrug im ersten Falle 81 Kubikcent. in 3'; während der Bewegung aber nur 43,8 Kubikcent. in 3'. Wir erhalten also hieraus das Verhältniß der Ströme $81 : 43,8 = 1 : 0,54$, also beinahe ganz wie oben.

Aus einer anderen Reihe von Versuchen führe ich noch folgende Beobachtung an, bei welcher die Wirkungen ganz getrennt von einander auftreten. Mit einer 10plattigen Batterie erhielt man, wenn die Bussole allein eingeschaltet war, eine Geschwindigkeit von 500 Umdrehungen in der Minute, wobei die Ablenkung von $25^{\circ} 16'$ auf $12^{\circ} 40'$ zurückging. Das Verhältniß der Ströme war daher $\tan 25^{\circ} 16' : \tan 12^{\circ} 40' = 1 : 0,476$. Befand sich statt der Bussole das Volta-Elektrometer in der Kette, so bedurfte es 15 Plattenpaare, um eben diese Geschwindigkeit von 500 Umdrehungen zu erhalten; hierbei sank die Wasserzersetzung von 102 Kubikcent. in 3' auf 48,9 zurück. Das Verhältniß der Ströme war daher wie $102 : 48,9 = 1 : 0,479$, was mit der Angabe der Tangentenbussole absolut übereinstimmt.

Aus diesen Beispielen geht, glaube ich, zur Genüge hervor, daß, wie complicirt auch die Combinationen der verschiedenen Ströme seyn mögen — und das war gewifs hier der Fall, wo magneto-elektrische und galvanische Ströme sich entgegenwirkten — die Angaben der Bussole und des Volta-Elektrometers immer gleichen Gang befolgen. Ich muß hier beiläufig erwähnen, wie wichtig das Resultat dieser Versuche für die elektro-magnetischen Maschinen ist. Der magneto-elektrische Gegenstrom macht zwar die a priori erwartete ad infinitum accelerirte Geschwindigkeit unmöglich, indessen wird dadurch in demselben Maasse die Volta'sche Zinkauflösung moderirt, und, wie man sieht, unter Umständen auf weniger als die Hälfte reducirt. Wenn man früher die Zinkconsumtion aus den bei der Ruhe stattfindenden Strömen berechnete, so war dieß ein Irrthum, über den

man auf eine erfreuliche Weise durch diese Versuche belehrt wird. Man hat also hier eine Maschine, die, wenn sie einen mechanischen Effect hervorbringt, weniger Zink consumirt, als wenn sie sich in Ruhe befindet. Das ist bei den andern Triebkräften nicht der Fall, und bleibt gewiss ein frappantes Factum, wenn es sich auch erklären läßt.

Aber die anderen Attribute des galvanischen Stromes bieten ähnliche Phänomene dar. Wenn man einen Draht einschaltet, um denselben zum Glühen zu bringen oder zu schmelzen, wenn man den Körper in die Kette bringt, um physiologische Wirkungen zu erfahren, wenn man zwischen Kohlenspitzen das blendende Licht erzeugt, überhaupt wenn man irgend einen Effect außerhalb der Erregungszelle erlangen will, so wird in dieser die Zinkconsumtion oder die chemische Thätigkeit vermindert. Mir scheint es, daß, da sämtliche Effecte zugleich und proportional im Strome existiren, derjenigen Weise der chemischen Action, die sich durch elektrolytische Zersetzung kund giebt, kein größeres Recht zugestanden werden dürfe, als den übrigen; ja sogar, da sämtliche Attribute der Elektrizität hervorgebracht werden können, ohne einer elektrolytischen Action zu bedürfen, keine elektrolytische Wirkung aber, ohne zugleich magnetische, Polarisations-, Wärme- und andere Erscheinungen, so ist vielmehr der Chemismus im Nachtheile, wenn von dem Rechte die Rede ist, als Ursache der verschiedenen Phänomene aufzutreten. Es ist ein logischer und deshalb unüberwindlicher Widerspruch, daß die Ursache sich umgekehrt wie die Wirkung verhalten solle, und das verlangt die Ansicht, welche bei Hydroketten den chemischen Proceß oder die Oxydation als das durchaus Bedingende ansieht.

Faraday und Andere nach ihm unterscheiden die Ströme nach ihrer Intensität und Quantität. Von einer solchen Unterscheidung kann da, wo es sich um exacte

Bestimmungen handelt, nicht die Rede seyn. Ströme von größerer Intensität sind dem angenommenen Sprachgebrauche gemäß solche, die, ungeachtet sich ein großer Leitungswiderstand in der Kette befindet, dennoch namhafte Effecte hervorzubringen vermögen, oder, was dasselbe ist, solche, die nur eine geringe Veränderung erleiden, wenn man noch einen andern Leitungswiderstand hineinbringt oder den vorhandenen vergrößert. Es ist hierzu nöthig, daß die elektro-motorische Kraft immer bedeutend sey. Ströme von großer Quantität sind, ebenfalls dem Sprachgebrauche gemäß, solche, die, ungeachtet die elektro-motorische Kraft nur gering zu seyn braucht, eine namhafte Stärke besitzen, weil sich nur ein geringer Leitungswiderstand in ihnen befindet. Man sieht, wie relativ diese Bestimmungen sind. In Bezug auf die Effecte ist es völlig gleichgültig, ob sie auf eine oder die andere Weise erlangt werden. Beispiele hiervon, die Magnetisirung der Eisenstangen durch elektro-magnetische Spiralen betreffend, finden sich zahlreich in einer früheren gemeinschaftlichen Abhandlung ¹⁾. Bei den gegenwärtigen Versuchen hatte man durch eine Batterie von 10 Plattenpaaren eben die Zersetzung erhalten, als durch 2 Plattenpaare. Wer wollte nun hieraus folgern: »also kann man durch 10 Plattenpaare nicht mehr Wasser zersetzen als durch zwei;« und dennoch stößt man bei älteren, auch wohl bei neueren galvanischen Untersuchungen nicht selten auf ähnliche Consequenzen. Der Unterschied ist einfach der, daß wenn man in den Strom der ersten Batterie noch einige andere Wasserzersetzungsapparate eingefügt hätte, die Zersetzung in den einzelnen Zellen nicht bedeutend verringert worden wäre; bei der Batterie von 2 Plattenpaaren aber wäre der Effect durch Hinzufügung noch eines Zersetzungsapparates vielleicht auf Null herabgesunken. Diese älteren Ansichten, und das, was daran hängt, schreiben

1) Annal. Bd. XXXXVII S. 225.

sich wohl daher, daß man eine Batterie oder eine Erregungszelle immer als eine constante Elektrizitätsquelle betrachtete, der es gleichgültig ist, was man auch damit vornehme. Es ist zu beklagen, daß eine große Menge mühevoller Arbeiten gänzlich unbrauchbar ist, weil sie dieser Ansicht huldigten, und das Ohm'sche Gesetz entweder nicht kannten oder nicht berücksichtigten.

Da also die Wasserzersetzung der Ablenkung der Magnetnadel immer proportional ist, so müßte dieselbe so lange stattfinden, als das Galvanometer eben noch afficirt wird; nach Faraday's Angabe indessen ist man nicht im Stande durch *Ein* Plattenpaar Wasser zu zersetzen, obgleich die Magnetnadel abgelenkt und Jodkalium zersetzt wird. Wäre dies nun der Fall, obgleich Faraday's Beweis dafür keineswegs entscheidend ist, so müßte man sich wenigstens so aussprechen: »ein Strom, der die Magnetnadel nur um so und so viel Grade ablenkt, ist nicht mehr im Stande das Wasser zu zersetzen.«

Die obigen Versuche zeigen, obgleich sie nicht bis auf die äußerste Gränze geführt sind, daß man auch nicht im Stande ist, das Wasser durch 10 Plattenpaare zu zersetzen, wenn man durch eingeschalteten Draht die Ablenkung so weit vermindert hat. Das ist nun eben Faraday's Irrthum ¹⁾, ein auf diese Weise geschwächter Strom unterscheide sich von dem Strome eines einfachen Plattenpaares dadurch, daß jener das Wasser zu zersetzen vermöge, dieser aber nicht. — Was es mit dem Mangel an Wasserzersetzung bei einem Plattenpaare eigentlich für eine Bewandniß habe, bleibt vorläufig dahingestellt. Können schwache Ströme überhaupt durch das schwefelsaure Wasser zwischen den Platinplatten hindurchgehen, ohne dasselbe zu zersetzen, so ist kein Grund vorhanden, warum gerade das schwefelsaure Wasser in der Erregungszelle zersetzt werden sollte; auch das letztere müßte, so gut wie das erste, diese schwachen Ströme

1) VIII Reihe S. 988. (Annalen, Bd. XXXV S. 232.)

eben nur leiten. Sonderbarer Weise scheint auch Faraday dieser Ansicht zu seyn, da er ¹⁾ die Entstehung der Gasblasen in der Erregungszelle einer geringen selbstständigen Auflösung des amalgamirten Zinks zuschreibt. Es wäre ein experimentum crucis, zu untersuchen, ob in einer einfachen Erregungszelle, welche durch ein Volta-Elektrometer, oder durch eine äquivalente Drahtlänge geschlossen ist, Zink wirklich elektrolytisch aufgelöst wird. Uebrigens ist es bekannt, dafs es bei der Wasserzersetzung mehr noch auf die Form der Elektroden ankommt, als auf die Stärke des Stroms. Durch die Clarke'sche Maschine, welche ich besitze, erhalte ich bei Platin-Elektroden von 2 Zoll Länge und $\frac{1}{2}$ Zoll Breite keine Spur von Wasserzersetzung, wogegen zwischen feinen Platinspitzen eine copiose Gasentwicklung stattfindet. Im ersteren Falle ist der Strom wahrscheinlich stärker; im zweiten Falle, wenn er auch schwächer ist, besitzt er aber eine gröfsere Dichtigkeit, wenn man einstweilen *Dichtigkeit* die Stärke des Stroms, dividirt durch seinen Querschnitt an irgend einer Stelle, nennt. Es ist möglich, dafs in diesem Falle das Ausbleiben der Gasblasen nichts mit den Phänomenen des Stroms zu thun hat; vielleicht bedürfen sie einer gewissen Gröfse, oder müssen sich mit einer gewissen Energie entwickeln, um die Viscosität des Wassers, die Adhäsion an den Platin-Elektroden u. s. w. zu überwinden. Da bei Anwendung nur *Eines* Plattenpaares, wenn das Volta-Elektrometer sich im Kreise befindet, die Tangentenbussole um etwa $0^{\circ} 2'$ abgelenkt wird, so ist, mit Rücksicht auf die Formel der Tab. III (Anmerkung), der Satz, das Wasser könne leiten ohne zersetzt zu werden, identisch mit dem Satze: *man ist nicht im Stande $0^{\text{mm}},0003$ Wasser in einer Stunde zu zersetzen.*

1) VIII Reihe S. 971. (Annal. Bd. XXXV S. 224.)

Aufser den oben erwähnten Versuchen habe ich, theils allein, theils gemeinschaftlich mit Hrn. Akademiker Hefs, noch andere Versuche angestellt, die mehr practisches Interesse haben, und aus denen ich hier Einiges anzuführen mir erlaube. Es war nämlich daran gelegen, nur die ungefähre Beziehung zwischen der Anzahl der Plattenpaare und der Gasentwicklung kennen zu lernen, da von einer exacten Beziehung nicht wohl die Rede seyn kann, indem die verschiedenen Plattenpaare nicht mit gleicher Stärke wirken. Die Einschaltung eines Galvanometers war hierbei nicht nöthig, da das Gesetz der Proportionalität bereits erwiesen war. Die Gasentwicklung wurde gewöhnlich 2' lang beobachtet, ist aber in der Tab. IV für eine Stunde berechnet. Die Platin-Elektroden waren, wie vorbeschrieben, $\frac{1}{2}$ " breit und 3" lang. Die Zahlen in den vier letzten Kolonnen enthalten die bei den vier verschiedenen Versuchsreihen enthaltenen Gasvolumina, dividirt durch die Anzahl der Plattenpaare. Die Umstände waren beinahe überall dieselben, nur dafs die Reihen I und II, so wie III und IV, hinter einander, aber in umgekehrter Ordnung angestellt wurden, nachdem jedesmal das Kupfervitriol in der Batterie erneuert worden war. Das Mittel aus den verschiedenen Beobachtungen wird daher ziemlich richtig für einen mittleren Zustand der Batterie gelten können.

T a b. I V.

Anzahl der Plat- tenpaare = n .	Kubikcentimeter Gas in einer Stunde = G .				$\frac{G}{n} = c$.				Mittlerer Werth von G .	Mittlerer Werth von c .
	I. Reihe.	II. Reihe.	III. Reihe.	IV. Reihe.	I. Reihe.	II. Reihe.	III. Reihe.	IV. Reihe.		
2	97	120	—	—	485	60	—	—	108	54
3	1005	1410	—	—	335	380	—	—	1207	402
4	1995	2460	1930	2475	499	615	482	619	2215	554
5	2934	3729	3020	3620	587	744	604	724	3323	665
6	3636	4470	3960	4590	606	745	660	765	4164	694
7	4155	5160	4830	5400	594	737	690	771	4886	698
8	4350	5820	5640	5745	544	728	705	718	5389	674
9	4550	6360	6270	6360	506	707	697	707	5885	654
10	5148	6840	7320	7380	515	684	732	738	6672	667
11	4920	6888	7620	7900	447	626	693	718	6832	621
12	7080	7080	7760	8132	590	590	693	678	7513	626
13	—	—	7520	8560	—	—	578	658	8040	618

Man ersieht aus diesen Versuchen, daß das Verhältniß der Gasentwicklung zu der Anzahl der Plattenpaare ein Maximum hat, welches im Mittel bei sieben Plattenpaaren stattfindet; doch möchte wohl dieses von den verschiedenen Zuständen der Batterie und der einzelnen Plattenpaare, so wie von der GröÙe des Platin-Elektroden abhängen. Bei der Bereitung des elektrolytischen Gases im Großen wird man wohl thun, nicht mehr als 4- bis 5plattige Batterien zu nehmen, und für jede ein besonderes Paar Platin-Elektroden. Das Gas kann, nach einer leicht zu treffenden Einrichtung, in einer gemeinschaftlichen Röhre zusammenkommen, und ohne es in Gasreservoirs zu sammeln, unmittelbar verbraucht werden. Es ergibt sich nämlich aus der Tabelle, daß in Bezug auf die Zeit der Entwicklung wenig gewonnen wird, wenn man eine mehr als 5plattige Batterie und nur einen Zersetzungsapparat anwendet; so z. B. wird durch 12 fünfplattige, oder durch 6 zehnplattige Batterien und eben so viele besondere Zersetzungszellen, genau dieselbe Gasmenge in derselben Zeit erzeugt. Die letztere Einrichtung würde aber die Auflösung einer doppelten Zinkmenge oder für jedes Atom zersetzten Wassers 10 Atome Zink erfordern. Wollte man 5 zwölfplattige Batterien nehmen, so würde man, nicht nur in ökonomischer Beziehung noch mehr, sondern auch in Bezug auf die Geschwindigkeit der Production benachtheiligt seyn. Bei Anwendung von zwei- oder dreiplattigen Batterien wäre zwar ein ökonomischer Vortheil, der aber gewiß durch den Verlust an Zeit und andere Unbequemlichkeiten compensirt wird. Vielplattige Batterien haben übrigens noch den Nachtheil, daß der Einfluß eines schlechteren Plattenpaares auf den Totaleffect viel bedeutender ist, wogegen derselbe nur wenig afficirt wird, wenn ein solches Plattenpaar den nachtheiligen Einfluß nur auf die Abtheilung ausüben kann, worin sich dasselbe befindet. Ich will noch hinzufügen, daß

mit 12 zehnplattigen Batterien und 12 besonderen Zersetzungszellen, mit Platin-Elektroden von etwa 4" Seite, in einer Stunde etwas mehr als 3 Kubikfufs gemengte Gase erzeugt wurden. Da die Platinplatten grofs genug sind, nämlich 16 Quadratzoll halten, so wäre es wahrscheinlich vortheilhafter gewesen, für jede Zersetzungs- zelle 2 fünfplattige Batterien neben einander anzuordnen.

In der I. Versuchsreihe der vorigen Tabelle erhielt man mit 11 Plattenpaaren weniger Gas als mit 10. Das ist weiter nicht auffallend, wenn man annimmt, dafs das hinzugefügte 11te Plattenpaar besonders schlecht wirkte. Auffallend aber war es, dafs, als man die Tangentenbus- sole zugleich einschaltete, man mit 10 Plattenpaaren 2640 Kubikcent. und eine Ablenkung von $40^{\circ} 51'$, mit 11 Plattenpaaren dagegen 2775 Kubikcent. und $42^{\circ} 13'$ Ab- lenkung erhielt. Ohne eingeschalteten Multiplicatordraht war also die 11plattige Batterie schlechter als die 10plat- tige, mit eingeschaltetem Draht aber besser. Der Ver- such wurde öfters wiederholt und immer mit demselben Resultate, es konnte also von einem Irrthum hier nicht die Rede seyn, um so mehr, da ähnliche Fälle mir öf- ters vorgekommen waren, und auch anderen Physikern nicht fremd sind. Ein solches Phänomen läfst sich nur durch die Ohm'sche Theorie genügend erklären. Nen- nen wir nämlich A die elektro-motorische Kraft eines Platinpaares, l den Leitungswiderstand der 10plattigen Batterie + dem der Zersetzungs- zelle, x den Leitungs- widerstand des hinzugefügten 11ten Plattenpaares, und y den des Multiplicatordrahtes, so haben wir im ersten Falle $\frac{10A}{1} = 5148$ und $\frac{11A}{1+x} = 4920$, woraus man er- hält $x = 0,15$, im zweiten aber $\frac{10A}{1+y} = 2640$ und $\frac{11A}{1,15+y} = 2775$, was für den Leitungswiderstand des Multiplicatordrahtes $y = 2,19$ ergibt. Das letztere stimmt mit

mit anderen Versuchen ungefähr überein. Der Werth von $x=0,15$ zeigt aber, daß der Leitungswiderstand des hinzugefügten 11ten Plattenpaares mehr wie den 7ten Theil des Leitungswiderstandes der zehuplattigen Batterie und des Zersetzungsapparates zusammengenommen betragen mußte, um das angedeutete Phänomen hervorzubringen.

Indessen muß ich bemerken, daß ich keinesweges der Meinung bin, wie es vielleicht den Schein haben könnte, es sey ein Leichtes, das Ohm'sche Gesetz auf die Wasserzersetzung oder andere verwandte Phänomene in aller Strenge anzuwenden. Es dient nur im Allgemeinen dazu, auf den richtigen Weg zu führen, und bei der Anordnung der Apparate sich nicht zu weit vom Maximo der Wirkung zu entfernen. Die einzelnen Constanten nämlich, und besonders die elektro-motorische Kraft und der Uebergangswiderstand, deren Natur und deren Bedingungen man noch zu wenig kennt, sind beständigen Veränderungen unterworfen, die von der Stärke des Stromes selbst abhängig zu seyn scheinen, und, wie Fechner gezeigt hat, sich gleichsam in Sprüngen äußern, was ihre genaue Bestimmung überaus schwierig macht. Besonders aber treten diese Schwierigkeiten in noch größerem Maasse bei der Wasserzersetzung hervor, wo die Ladungsphänomene einen Gegenstrom erzeugen, dessen Ursprung und dessen Relation zu der Stärke des Hauptstromes völlig unbekannt sind, und der, seiner Flüchtigkeit wegen, sich wohl schwerlich je einer genauen Messung unterwerfen dürfte. Ein Blick auf die Versuche zeigt, daß diese Reaction des Wasserzersetzungapparates keine beständige, sondern von der Stärke der Ströme abhängige ist, und nicht so betrachtet werden kann, wie etwa der Widerstand eines metallischen Leiters. Das geht besonders noch aus folgendem Versuche hervor: Mit einer 2plattigen Batterie erhielt man, wenn das Volta-Elektrometer mit eingeschaltet war, eine Ablenkung von

0° 40' an der Tangentenbussole; mit einer 3plattigen dagegen 7° 20'. Hierauf wurde das Volta-Elektrometer entfernt, und man beabsichtigte statt desselben eine so große Drahtmenge einzuschalten, daß 2 Plattenpaare an der Tangentenbussole auch nur 0° 40' Ablenkung bewirkten. Dieses gelang nicht vollkommen, weil eben nicht genug Draht vorhanden war, und man sah sich genöthigt bei einer Ablenkung von 1° stehen zu bleiben. Als nun hierauf wieder 3 Plattenpaare genommen wurden, erhielt man eine Ablenkung von 2° 24'. Wiederholungen dieses Versuches ergaben dasselbe Resultat. Es folgt hieraus der allerdings auffallende Satz: *daß die Aequivalenz zwischen flüssigen und festen Leitern nicht absolut ist, sondern von der Stärke der Ströme abhängt.* Dieser Gegenstand kann für jetzt nicht weiter verfolgt werden. Man sieht, daß die Ladungserscheinungen, die unvermeidlich auftreten, die Bestimmungen des Leitungswiderstandes von Flüssigkeiten unsicher machen; weniger ist dieses der Fall, wenn man sich, wie es Lenz bei der Bestimmung des Leitungswiderstandes des Kupfervitriols gethan hat, bei solchen Untersuchungen der magneto-elektrischen Ströme bedient, deren kurze Dauer die Ladungsströme weniger entschieden auftreten läßt. Uebrigens bemerke ich hierbei, daß Kupfervitriol zwischen Kupferplatten denselben eine besonders starke Ladung ertheilt. Selbst wenn die Kette nur wenige Minuten geschlossen war, wird die Doppelnadel eines nicht sehr empfindlichen Multiplicators durch den Gegenstrom im Kreise herumgeschleudert.

Wir haben also an dem Volta-Elektrometer ein Instrument, das zwar die Stärke der wirklichen Ströme unter allen Umständen genau angiebt, das sich aber, weil es nicht als ein constantes Element betrachtet werden kann, das sich passiv gegen den Strom verhielte, nicht zur Bestimmung der einzelnen Factoren der Kette, der elektro-motorischen Kraft, des Leitungswiderstandes etc.

eignet. Ein ähnlicher Fall findet bei dem Metallthermometer statt, das in neuerer Zeit mitunter angewendet worden ist. Die Erwärmung der Metalle vergrößert zum Theil ihren Leitungswiderstand, zum Theil bilden sich auch dadurch thermo-magnetische Gegenströme, welche in dieser Beziehung ganz den Ladungsphänomenen gleich zu setzen sind. Das magnetische Galvanometer unterliegt diesen Uebelständen zwar nicht, dagegen kann unter Umständen, wie wir es z. B. von der Becquerel'schen Wage wissen, der Magnetismus der Stahlstäbe einen temporären Einfluß durch Vertheilung erleiden. Dieser Einfluß läßt sich indessen immer in Rechnung bringen, da er die permanente magnetische Vertheilung nicht afficirt und der Stärke der Ströme proportional ist.

Bei der practischen Benutzung des elektrolytischen Gases kommt es zur Sprache, ob die Zersetzung des Wassers noch bei einem höheren barometrischen Drucke vor sich gehen könne? Mir sind keine Erfahrungen hierüber bekannt; Hr. Prof. Muncke (Gehler's Wörterb. 4. Bd. S. 898) spricht sich dagegen aus, und hält sogar eine Beobachtung von Voigt, der bei 8 Atmosphären noch Gasentbindung wahrgenommen haben wollte, für einen Irrthum. Es waren daher einige eigene Untersuchungen in dieser Beziehung nöthig; auch war zu vermuthen, dafs, wenn die Gasentbindung bei einem gewissen Drucke aufhöre, die Gröfse desselben in einer gewissen Relation zu der Stärke des Stromes stehen müsse. Ich bediente mich bei diesen Versuchen eines durch Quecksilber gesperrten Manometers, das auf der einen Seite durch einen hermetischen Schluß mit einer Glasröhre in Verbindung stand, die mit Schwefelsäure (1,33 spec. Gew.) gefüllt war, und in deren Boden zwei Platinplatten ($\frac{1}{2}$ " breit, $2\frac{1}{4}$ " lang) eingeschmolzen waren, welche mit einer Batterie in Verbindung gesetzt werden

konnten. Zugleich war die Tangentenbussole in den Volta'schen Kreis eingeschlossen, um daran die Stärke des Stromes zu messen. Mit zwei Plattenpaaren betrug die Ablenkung zuerst $0^{\circ} 18'$, und war in $21'$ auf $0^{\circ} 12'$ herabgesunken. Während dieser Zeit fand fortwährend eine Gasentwicklung statt, so daß der Druck am Manometer zuletzt 1,07 Atmosphären betrug. Hierauf wurde eine Batterie von 4 Plattenpaaren genommen. Die Ablenkung betrug anfänglich $16^{\circ} 26'$, und war nach $26'$ auf $17^{\circ} 58'$ gestiegen. Das Manometer zeigte, daß in derselben Zeit der Druck auf die Flüssigkeit bis zu 9,1 Atmosphären gestiegen war. Die folgende kleine Tabelle giebt eine Uebersicht des Ganges dieser Versuche:

Um $11^h 50'$ betr. d. Ablenk. $16^{\circ} 26'$, der Druck 1,07 Atm.

- 12	- - -	17 22	- - -	4,14	-
- 12 2	- - -	17 32	- - -	5,05	-
- 12 4	- - -	17 38	- - -	5,7	-
- 12 7	- - -	17 42	- - -	6,7	-
- 12 11	- - -	17 52	- - -	7,6	-
- 12 16	- - -	17 58	- - -	9,1	-

Die Zunahme der Ablenkung ist mir hier um so auffallender, da ich sie nie so ausdauernd bemerkt habe, wenn sich ein Volta-Elektrometer in der Kette befindet, worin sich das Gas frei entwickelt, indem die Ladungsphänomene sonst in kurzer Zeit die Stärke des Stromes bis auf eine gewisse Gränze herabbringen. Einer Zunahme der Kraft der Elektromotoren dürfte diese stärkere Ablenkung, wie ich glaube, nicht zugeschrieben werden, da sich nach Entfernung des Apparates, so daß die Kette für sich geschlossen war, die Ablenkung einige Zeit lang ziemlich constant erhielt. — Nachdem nun ein Druck von 9,1 Atmosphären im Manometer vorhanden war, wurde die Batterie von 2 Plattenpaaren wieder genommen. Die Ablenkung betrug $0^{\circ} 22'$, und war nach $24'$ auf $0^{\circ} 10'$ herabgesunken. Eine Veränderung des Quecksilberniveau's im Manometer während dieser

Zeit konnte nicht bemerkt werden. Aber dennoch war auch unter diesem Drucke, bei sehr genauer Beobachtung, ein Aufsteigen äusserst kleiner Gasblasen an den Platinplatten wahrzunehmen, das sogleich aufhörte, wenn man die Kette öffnete. Man kann daher die Behauptung aufstellen, dass eine Wasserzersetzung noch unter einem Drucke von 9 Atmosphären möglich ist, selbst wenn der Strom nur eine solche Stärke besitzt, dass er die Nadel nur um $0,12$ ablenkt, oder nach der Formel $G=30,8 \lg a$ bei gewöhnlichem Drucke etwa $0,1$ Kubikcent. Gas in 1 Minute zu entwickeln oder in der Stunde $0,5^{\text{r}}003$ Wasser zu zersetzen vermag. Als nun wieder 4 Plattenpaare genommen wurden, stieg der Druck bald bis auf $11,14$ Atmosphären, worauf der Versuch unterbrochen wurde, weil die Construction des Apparates die Anwendung eines gröfseren Drucks nicht rathsam machte, auch keine gehörigen Vorsichtsmafsregeln ergriffen worden waren. Nehmen wir an, dass die Ablenkung an der Bussole 18° betrug, so kann man sagen: Das Wasser lässt sich auch bei 11 Atmosphären Druck zersetzen, wenn der Strom so stark ist, dass er bei gewöhnlichem Druck $0^{\text{r}},3$ Wasser in der Stunde zu zersetzen vermag. Dass übrigens die verdünnte Schwefelsäure zwischen den Platinplatten eine grofse Menge Gas absorbiert hatte, geht daraus hervor, dass die Flüssigkeit stark aufschäumte, nachdem der Apparat geöffnet worden war, um das Gas entweichen zu lassen.

Ich erlaube mir noch über eine Erfahrung zu berichten, die ich bei dieser Gelegenheit gemacht habe. Bei einem früheren Versuche waren die Platinplatten in der Röhre nicht ganz dicht eingeschmolzen gewesen. Als der Druck bis auf 4 Atmosphären gestiegen war, fing bei der einen Löthstelle die Flüssigkeit an ein wenig durchzusickern. Man wollte den Versuch deshalb nicht unterbrechen, weil dieser kleine Verlust an Flüssigkeit keinen Einfluss auf das Resultat selbst haben konnte. Mitt-

lerweile hatte sich der obere Rand der Platinplatten von Flüssigkeit entblöst, und er war eben sichtbar geworden, als der Apparat mit großer Hefigkeit und unter Lichtentwicklung explodirte. Faraday's Versuche machen es wahrscheinlich, daß die Platinplatte, an welcher Oxygen entwickelt worden war, die Entzündung des stark comprimierten Gasgemenges verursacht hatte.

Aus den Versuchen der Tabelle III, wo die elektromagnetische Wage mit eingeschaltet war, läßt sich die Correction für dieselbe auf die Weise berechnen, wie es bereits in der oben erwähnten gemeinschaftlichen Abhandlung geschehen ist. Ich füge daher diese Berechnung hinzu, einmal, weil die Richtigkeit der dort aufgestellten Correctionsformel hierdurch bestätigt wird, dann aber auch, weil später öfters Gelegenheit vorkommen wird, sich auf diese Correctionstabelle der Wage zu beziehen.

Tab V.

Beobachtete <i>a.</i>	Beob. Gew. an der Wage in Grammen.	Berechnete Gewichte in Grammen.	Differenzen.	Stärke der wirklichen Ströme in Grammen.
8° 20'	0,110	0,1100	0	0,1102
15 36	0,210	0,2085	+0,0015	0,2127
23 10	0,320	0,3177	+0,0023	0,3258
29 20	0,415	0,4151	—0,0001	0,4243
34 6	0,500	0,4978	+0,0022	0,5133
38 28	0,580	0,5814	—0,0014	0,5983
41 32	0,645	0,6458	—0,0008	0,6679
45 4	0,725	0,7273	—0,0023	0,7539
47 56	0,800	0,8005	—0,0005	0,8361
50 4	0,860	0,8600	0	0,9018
52 2	0,920	0,9193	+0,0007	0,9687

Wahrscheinlicher Fehler = 0^{re},001.

Die Gewichte in der dritten Kolumne sind nach der Formel berechnet $k=755,2 \tan a - 29,5 \tan a^2$, wo

die Coëfficienten nach der Methode der kleinen Quadrate aus den elf Gleichungen gefunden sind. Der wahrscheinliche Fehler jeder Beobachtung ist kleiner als der mögliche Beobachtungsfehler, denn wenn auch die Empfindlichkeit der Wage viel weiter geht, so ist doch die Constanz der Ströme bei den stärkeren Gewichten bis auf 0^{gr},005 und bei den schwächeren bis auf 0^{gr},001 unsicher. In der fünften Kolumne sind noch die wirklichen Ströme nach der Formel berechnet:

$$k' = \frac{1}{2y}(1 \pm \sqrt{1 - 4ky}),$$

wo $\log y = 0,62612 - 5$. Es versteht sich, dafs nur das untere Zeichen genommen ist, weil das obere die Ströme angiebt, welche den Stahlstäben einen temporären Magnetismus ertheilen, der stärker ist als die Hälfte ihres eigenthümlichen permanenten. —

Ich kann nicht umhin, hier zu erwähnen, wie sehr ich mich bei diesen Versuchen der Unterstützung des Hrn. Beuermann, Candidaten der Dorpater Universität, zu erfreuen gehabt habe.

N a c h t r a g.

In dem Vorhergehenden hatte ich mich gelegentlich dahin ausgesprochen, dafs ich das von Faraday aufgestellte Gesetz: dafs in jeder Zelle der Batterie eine der Wasserzersetzung äquivalente Zinkauflösung vor sich geht, theils durch Faraday's eigene, theils durch Daniell's Versuche als völlig erwiesen ansehe. Indessen ist dieses Gesetz von so überwiegender Wichtigkeit für jede Betrachtung der Batterie in ökonomischer Beziehung, dafs ich der Aufforderung des Hrn. Akademiker Hefs gern folgte, eine Bestätigung desselben in gröfserem Maafsstabe und unter complicirteren Umständen nachzusehen. Es ist immer viel daran gelegen, die Sicherheit in der Anwendung solcher Gesetze zu vermehren und sie über

allen Zweifel zu erheben, um so eher, da *die* Ansicht, welche von der Oxydation des positiven Metalls, als der Ursache des galvanischen Stromes, ausgeht, von diesen Phänomenen keine Rechenschaft zu geben vermag.

Der schon oben erwähnte grofse Wasserzersetzungsapparat bestand aus 12 Paar Platinplatten, jede von ungefähr 15 Quadratzoll, welche in gesonderten Zellen befindlich und für diesen Versuch so angeordnet waren, dafs der Strom sie hinter einander durchlaufen mufste. Das Gas, welches in ein gemeinschaftliches Rohr zusammenströmte, wurde in eine genau 0,42 engl. Kubikfufs enthaltende Flasche über Wasser aufgefangen. Der galvanische Apparat bestand aus 3 Batterien, jede von 50 Paaren, mit wohl amalgamirten Zinkplatten von 6" Seite; die Ladung auf der Kupferseite aus Kupfervitriol, auf der Zinkseite aus einer nicht ganz concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Die Wirkung ist zwar um Vieles schwächer als mit Schwefelsäure von fünffacher Verdünnung, wie sie sonst genommen wurde, da es aber bei diesem Versuche nicht auf die Geschwindigkeit der Entwicklung ankommt, so wurde diese Flüssigkeit vorgezogen, weil hierbei keine selbstständige Auflösung des Zinks stattfindet. Die 3 Batterien waren mit einander so combinirt, dafs alle drei Zink- und Kupferpole vereinigt mit den beiden Endplatten des Wasserzersetzungsapparates verbunden werden konnten. Es ist dasselbe, als hätte man eine Batterie von 50 Plattenpaaren mit dreifacher Oberfläche. Die 150 Zinkplatten waren vor dem Versuche genau gewogen; ihr Gewicht betrug 225 Pfund 67,5 Solotnik. In etwa 7 Stunden, mit einigen Unterbrechungen, waren 3,39 engl. Kubikf., oder nach dem mittleren Barometerstande corrigirt, 3,42 Kubikf. gemengte Gase entwickelt worden. Das Gewicht eines Kubikf. Oxygen beträgt 9,5069 Solotnik, das eines Kubikf. Hydrogen 0,5932 Solotnik. Die entwickelten 3,42 Kubikf. Gas

wiegen daher 12,19 Solotnik, oder sind aus der Zersetzung einer gleichen Quantität Wasser entstanden.

Setzt man das Atomgewicht des Wassers, nach Faraday, = 9 und das des Zinks = 32,5, so hat man:

$$9 : 32,5 = 12,19 : 44,02,$$

so dafs das Aequivalent des entwickelten Gases = 44,02 Solotnik Zink. Nach dem Versuche ergab sich das Gewicht der Zinkplatten, welche sorgfältig abgespült und getrocknet worden waren, zu 223 Pfund 70 Solotnik; es waren daher im Ganzen 1 Pfund 93 Solotnik oder 189,5 Solotnik Zink aufgelöst worden. Da 50 Plattenpaare und 12 Zersetzungsapparate hinter einander zur Kette verbunden waren, so mußten, nach dem Faraday'schen Gesetze, für 12 Atome Wasser 50 Atome Zink, oder für jedes Atom Wasser $4\frac{1}{6}$ Atom Zink, im Ganzen also 183,4 Solotnik Zink aufgelöst werden, was von der wirklich aufgelösten Zinkmenge nur um 6,1 Solotnik differirt. Dieser Unterschied ist so unbedeutend, dafs er ohne Anstand theils zufälligen Umständen, theils einer Absorption der Gase durch das Wasser zugeschrieben werden darf. Ich will noch bemerken, dafs die Mehrauflösung des Zinks hier 3,2 Procent betrug; bei einem Versuche von Daniell (*Annals of Electricity, Vol. I p. 98*) betrug dieselbe aber bei 933 Gran 72 Gran oder 7,7 Procent. Das günstigere Resultat unserer Versuche ist wahrscheinlich der gröfseren Sorgfalt zuzuschreiben, welche hier auf die Construction und Manipulation der Batterien verwendet wird.

III. Bemerkung für barometrische Höhenmessungen; von G. Galle.

Der Höhenunterschied zwischen St. Petersburg und Katharinenburg ergibt sich aus den in Kupffer's *Observations météorologiques* für 1836 gegebenen mittleren Barometerständen der einzelnen Monate, wie folgt:

1836.	Barom. St. Petersb.	Barom. Kathar.	Temp. St. Petersb.	Temp. Kathar.	Diff. d. Temp.	Höhen- differenz.
Jan.	334 ^L ,914	327 ^L ,123	— 7°,8	— 10°,3	+ 2°,5	91 ^T ,96
Febr.	334 ,194	328 ,124	— 4 ,6	— 10 ,8	+ 6 ,2	72 ,16
März	333 ,754	327 ,314	+ 1 ,2	— 1 ,1	+ 2 ,3	79 ,78
April	338 ,708	330 ,456	+ 4 ,8	+ 4 ,1	+ 0 ,7	103 ,19
Mai	337 ,404	324 ,477	+ 5 ,6	+ 7 ,0	— 1 ,4	164 ,63
Juni	335 ,849	324 ,769	+ 10 ,6	+ 12 ,2	— 1 ,6	145 ,11
Juli	335 ,218	324 ,296	+ 12 ,2	+ 13 ,6	— 1 ,4	144 ,26
Aug.	334 ,971	325 ,445	+ 11 ,2	+ 12 ,5	— 1 ,3	125 ,05
Sept.	336 ,210	326 ,369	+ 7 ,5	+ 8 ,0	— 0 ,5	126 ,26
Oct.	336 ,052	327 ,066	+ 5 ,8	+ 2 ,1	+ 3 ,7	113 ,09
Nov.	336 ,818	328 ,868	— 1 ,4	— 4 ,9	+ 3 ,5	96 ,22
Dec.	334 ,971	327 ,224	— 4 ,3	— 10 ,8	+ 6 ,5	92 ,14

wo die zweite und dritte Kolumne die mittleren Barometerstände, in Pariser Linien verwandelt, und für $13\frac{1}{2}^{\circ}$ R., enthält, die vierte und fünfte Kolumne die gleichzeitigen mittleren Temperaturen der Luft nach R., die sechste die Differenz dieser Temperaturen, die siebente die Höhendifferenz in Toisen, mit Berücksichtigung der Lufttemperaturen der einzelnen Monate und der Polhöhen-Correction. Man sieht aus der Vergleichung der letzten beiden Kolumnen, daß die berechnete Höhendifferenz sehr regelmäsig mit der Temperaturdifferenz wächst

und wieder abnimmt; durchschnittlich findet sich nämlich:

Temperatur-Differenz.	Kathar. über St. Petersburg.
—2° bis 0°	141 ^T ,06
0 - 2	103 ,19
2 - 4	95 ,26
6 - 7	82 ,15

und es ist im Winter der höhere Ort (Katharinenburg) beträchtlich kälter als der tiefere (St. Petersburg); unbedeutender und entgegengesetzt ist der Unterschied im Sommer.

Genau dasselbe Resultat findet Lenz, *Bullet. Scient. p. 3*, für das Asov'sche und Caspische Meer, nämlich:

Temperatur-Differenz.	As. über Casp. M.
0° bis 5°	174 ^F ,8
5 - 10	114 ,9
10 - 15	18 ,7
15 - 20	— 63 ,4

und es ist wiederum im Winter der höhere Ort (das Asov'sche Meer) viel kälter als der tiefere (das Caspische Meer), im Mittel aus 13 Tagen des Januars um 13°; also ohne Verhältniſs zu dem Breitenunterschiede wie dem Höhenunterschiede.

Die wahrscheinlichste Ursache dieser starken Anomalieen dürfte in beiden Fällen in der mittleren Windrichtung, verbunden mit der Lage der Beobachtungs-orte am Meere, zu suchen seyn. Wenigstens zeigt sich bei der Bestimmung der Höhendifferenz zwischen Katharinenburg und Kasan (v. Humboldt, Ehrenberg und Rose, Reise nach Asien, Th. I S. 277) nichts Anomales dieser Art; denn es ist durchschnittlich:

Temperatur- Differenz.	Kathar. über Kasan.
0° bis 1°	87 ^T ,9
1 - 2	107 ,2
2 - 3	100 ,7
3 - 4	106 ,9
4 - 5	107 ,5

woraus sich nichts schliessen läßt. — Der mittlere Höhenunterschied zwischen den Barometern in St. Petersburg und Katharinenburg aus den oben angeführten zwölfmonatlichen Beobachtungen ist 112^T,82. Die in Hrn. von Humboldt's Reise gegebene Höhe von Katharinenburg über der Meeresfläche von 126^T,2 (S. 277 und S. 640) gründet sich mittelst fünfmonatlicher correspondirender Beobachtungen zu Katharinenburg und Kasan im Jahre 1829 (S. 277) auf die S. 639 gegebene Höhe des Wolgaspiegels bei Kasan von 8^T,9, welche letztere wiederum gefunden worden ist durch Vergleichung des Mittels aus 6jährigen Kasaner Beobachtungen von Simonoff mit dem mittleren Barometerstande an der Ostsee bei Königsberg und Danzig.

IV. Ueber die Harze; von Heinrich Rose.

Krystallisirtes Harz aus Elemi.

Bei einer früheren Untersuchung des krystallinischen Harzes aus dem Elemi erhielt ich in drei Analysen nicht vollkommen übereinstimmende Resultate; hinsichtlich des Kohlegehaltes gaben sie einen Unterschied von einem Procent ¹). Ich erhielt nämlich:

	I.	II.	III.
Kohle	83,25	82,85	82,29
Wasserstoff	11,34	11,24	11,11
Sauerstoff	5,41	5,91	6,60
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Es war schon seit längerer Zeit meine Absicht, die Analyse dieses Harzes zu wiederholen, um den Grund der Abweichungen in der Zusammensetzung aufzufinden. Hr. Hefs fand bei einer Untersuchung des krystallinischen Harzes aus dem Elemi mehr Kohle, als ich ²). In zwei Analysen erhielt derselbe:

	I.	II.
Kohle	85,36	85,06
Wasserstoff	11,51	11,54
Sauerstoff	3,13	3,40
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Hieraus leitet er die Formel $40C + 66H + O$ ab, deren berechnetes Resultat im Hundert folgendes ist:

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 51.

2) Ebendasselbst, Bd. XXXXVI S. 320.

Kohle	85,66
Wasserstoff	11,53
Sauerstoff	2,81
	<hr/> 100,00.

Aus Gründen, die aus dem Folgenden sich ergeben werden, habe ich eine große Menge von Untersuchungen über das krystallinische Elemiharz angestellt. Ich werde die Resultate derselben indessen nicht ganz nach der Folge, wie ich sie erhalten habe, hier mittheilen.

Ich untersuchte zuerst das krystallinische Harz, das unaufgelöst zurückbleibt, als das Elemi mit kaltem Alkohol behandelt worden war; es wurde darauf durch zweimaliges Auflösen in heißem Alkohol und durch's Erkalten der Auflösung gereinigt erhalten. Wegen der schwierigen Verbrennung desselben geschah dieselbe nicht vermittelt Kupferoxyds, sondern, nach Liebig's Vorschlag, vermittelt chromsauren Bleioxyds.

0,283 Grm. des Harzes gaben 0,8725 Grm. Kohlensäure und 0,2985 Grm. Wasser.

0,2795 Grm. gaben 0,859 Grm. Kohlensäure und 0,2885 Grm. Wasser.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohle	85,25	84,98
Wasserstoff	11,72	11,47
Sauerstoff	3,03	3,55
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Eine andere Menge von demselben Harze wurde vermittelt Kupferoxyds verbrannt, während ein Strom von trockenem Sauerstoffgas über das erhitzte Gemenge geleitet wurde. Aus 0,392 Grm. des Harzes erhielt ich auf diese Weise 1,2065 Grm. Kohlensäure und 0,416 Grm. Wasser. Dies giebt folgende Zusammensetzung im Hundert:

Kohle	85,11
Wasserstoff	11,79
Sauerstoff	3,10
	<hr/>
	100,00.

Das untersuchte Harz zeigte sich indessen bei einer mikroskopischen Untersuchung nicht ganz rein und gleichartig. Man konnte deutlich, aufser den ausgezeichneten Krystallen und Krystallbündeln, rothe durchscheinende Körperchen darin wahrnehmen, welche indessen durch nochmaliges Auflösen des Harzes in kochendem Alkohol und durch Krystallisation der heifsen Auflösung vollständig verschwanden. Auch wenn aus der erkalteten Auflösung das darin aufgelöst gebliebene Harz durch Abdampfung des Alkohols bis zu einem geringeren Volumen und Erkältung dieser concentrirten Auflösung erhalten wurde, zeigte sich dasselbe unter dem Mikroskope vollständig rein von jenen rothen Körpern und aus reinen Krystallen bestehend.

Krystallinisches reines Harz, durch Auflösung des unreineren Harzes in Alkohol und Abdampfung des grössten Theils des Alkohols erhalten, gab, vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas analysirt, folgende Resultate:

0,3515 Grm. gaben 1,086 Grm. Kohlensäure und 0,375 Grm. Wasser.

0,4195 Grm. gaben 1,2995 Grm. Kohlensäure und 0,449 Grm. Wasser.

Dieses entspricht folgender Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohle	85,43	85,65
Wasserstoff	11,85	11,89
Sauerstoff	2,72	2,46
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Von einem reinen krystallinischen äusserst voluminösen Harze, zu einer anderen Zeit durch eine ähnliche

Behandlung erhalten, gaben 0,2865 Grm., vermittelt Behandlung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, 0,887 Grm. Kohlensäure und 0,305 Wasser. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

Kohle	85,61
Wasserstoff	11,83
Sauerstoff	2,56
	<hr/>
	100,00.

Von einem reinen krystallisirten Harze, welches sich freiwillig durch Erkalten einer heißen alkoholischen Auflösung ausgeschieden hatte, gaben 0,3065 Grm. 0,951 Grm. Kohlensäure und 0,3305 Wasser. Diefs giebt im Hundert:

Kohle	85,79
Wasserstoff	11,98
Sauerstoff	2,23
	<hr/>
	100,00.

Ein reines Harz, das unter dem Mikroskop sich als aus reinen Krystallen bestehend erwies, gab bei der Verbrennung vermittelt Kupferoxyds und Sauerstoffgas folgende Resultate: 0,3205 Grm. (sehr lange im Wasserbade erhitzt, wodurch sie indessen nicht am Gewicht abnahmen) gaben 0,990 Grm. Kohlensäure und 0,3395 Grm. Wasser, oder im Hundert:

Kohle	85,41
Wasserstoff	11,77
Sauerstoff	2,82
	<hr/>
	100,00.

Eine alkoholische Auflösung des Harzes wurde mit vielem Wasser vermischt. Der entstandene dicke Niederschlag, der langsam trocknete, zeigte sich unter dem Mikroskop als aus Krystallen bestehend, in denen nichts Fremdartiges entdeckt werden konnte. 0,4555 Grm. davon, lange im Wasserbade getrocknet, gaben bei einer Un-

Untersuchung mittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas
1,394 Grm. Kohlensäure und 0,4765 Grm. Wasser. Diefes
giebt folgende Zusammensetzung:

Kohle	84,62
Wasserstoff	11,62
Sauerstoff	3,76
	<hr/> 100,00.

Reines krystallisirtes Harz wurde in Aether in der
Kälte aufgelöst, die ätherische Auflösung über Schwefel-
säure bei der gewöhnlichen Temperatur und dem ge-
wöhnlichen Luftdruck abgedampft. Der erhaltene Rück-
stand bestand bei der mikroskopischen Besichtigung aus
Krystallen und krystallinischen Massen. Im Wasserbade
lange getrocknet, nahmen sie nicht an Gewicht ab, wenn
der Aether vorher vollständig sich davon verflüchtigt hatte.
0,316 Grm., mittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas
verbrannt, gaben 0,9645 Grm. Kohlensäure und 0,328
Grm. Wasser. Diefes entspricht folgender Zusammen-
setzung im Hundert:

Kohle	84,40
Wasserstoff	11,53
Sauerstoff	4,07
	<hr/> 100,00.

Das Resultat der beiden letzten Analysen weicht
etwas von dem der andern, früher erwähnten ab. Die
Ursach dieser Abweichung wird sich aus dem Folgenden
ergeben.

Die Resultate der übrigen Analysen stimmen mit
der Zusammensetzung, welche Hefs für das krystallisirte
Harz gegeben hat, fast überein. Ich habe indessen im-
mer etwas Wasserstoff mehr erhalten, als er, so daß
die aus der Formel $40C + 68H + O$ berechnete Zusam-
mensetzung mehr mit den von mir angestellten Analysen
übereinstimmt, als die aus der Formel $40C + 66H + O$

abgeleitete Zusammensetzung. Eine Vergleichung beider kann das leicht deutlich machen:

40 C=85,66	40 C 85,36
66 H=11,53	68 H 11,85
O = 2,81	O 2,79
<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Man könnte vielleicht den Ueberschufs des Wasserstoffs aus einer kleinen Menge von Feuchtigkeit, die bekanntlich schwer zu vermeiden ist, in dem von mir angewandten Kupferoxyd herleiten. Ich habe indessen alle Vorsicht getroffen, um diese zu verhüten.

Dahingegen ist es leicht möglich, dafs bei den Analysen, bei welchen das Harz vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas verbrannt wurde, ein kleiner Fehler im Kohlegehalt entstehen kann. Denn bei diesen Untersuchungen, freilich erst, als ich sie beinahe geendet hatte, wurde ich auf einen Umstand aufmerksam, durch welchen bei denselben der Kohlegehalt etwas höher ausfallen kann.

Es ist nicht zu läugnen, dafs, wenn man diese Methode bei solchen organischen Körpern anwendet, welche wenig oder gar keinen Sauerstoff enthalten, bei erhöhter Temperatur leicht flüchtige Producte bilden, und bei deren Verbrennung daher, wenn sie blofs vermittelst Kupferoxyds geschieht, bisweilen etwas flüchtiger, nicht vollständig oxydirter Dampf sich entwickelt, sie vortrefflich glückt.

Es ist dabei nothwendig, dafs man den bekannten Liebig'schen Apparat, welcher die Kaliauflösung zur Absorption der Kohlensäure enthält, mit einer kleinen gewogenen Röhre, welche Stücke von Kalihydrat enthält, verbindet. Die entwickelte Kohlensäure wird zwar vollständig durch die Kalilösung absorbirt, aber das durch

dieselbe strömende, ganz trockene Sauerstoffgas nimmt aus derselben Wasserdampf auf. Das Gewicht der Kaliröhre vermehrt sich durch den Versuch, und zwar nicht ganz unbedeutend, oft um 0,005 Grm., bisweilen, aber seltener, auch wohl bis um 0,008 Grm. Ist die Gewichtsvermehrung gröfser, so hat vielleicht durch Unvorsichtigkeit ein Sprützen der Kalilösung in dem zu sehr angefüllten Apparate stattgefunden; oder wenn dieselbe bei mehreren Analysen angewandt worden, und zu viel kohlenaures Kali enthielt, so kann auch etwas nicht absorbirte Kohlensäure die Ursache dieser Gewichtsvermehrung seyn.

Es ist nicht unzweckmäfsig, diese kleine Kaliröhre auch anzuwenden, wenn die Analyse genau nach der Liebig'schen Methode ausgeführt wird, wie diefs auch schon Berzelius bemerkt hat. Durch das Durchstreichen der atmosphärischen Luft am Ende des Versuchs vermehrt sich das Gewicht der Röhre ebenfalls, doch weit unbedeutender, als bei Anwendung von Sauerstoffgas. Die Gewichtsvermehrung beträgt gewöhnlich zwischen 0,001 Grm. bis 0,0025 Grm., bisweilen aber auch nur 0,0005 Grm.; sowohl bei Anwendung von Kupferoxyd, als auch von chromsaurem Bleioxyd.

Wendet man nun bei der Verbrennung einer organischen Substanz Kupferoxyd an, während man einen Strom von trockenem Sauerstoffgas über das Gemenge leitet, so wird das Resultat der Analyse aus dem Grunde nicht ganz vollkommen genau, weil eine concentrirte Kalilösung eine gröfsere Absorptionsfähigkeit für Sauerstoffgas, als für atmosphärische Luft hat. Wiederholt angestellte Versuche haben mir gezeigt, dafs wenn durch einen Apparat, in welchem man eine organische Substanz mittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas zu analysiren pflegt, man statt letzteres atmosphärische Luft strömen liefs, und keine organische Substanz anwandte, das Gewicht der Kalilösung zwar sich etwas verminderte, aber

nur um so viel, als das der kleinen Kaliröhre sich vermehrte. Das Resultat war das nämliche, wenn während des Versuchs die Röhre mit Kupferoxyd unerwärmt gelassen, oder bis zum Glühen gebracht wurde. Die Gewichts-differenz, wenn sie in einigen Fällen stattfand, war so unbedeutend, daß sie mit vielem Rechte nur Wägungsfehlern zugeschrieben werden konnte; denn sie betrug gewöhnlich nur 0,0005 bis 0,001 Grm. — Die atmosphärische Luft war zu diesen Versuchen durch Kalihydrat von aller Kohlensäure gereinigt worden.

Dieses Resultat bezieht sich indessen nur auf eine Kalilösung, die längere Zeit beim nicht völligen Ausschluß der atmosphärischen Luft aufbewahrt worden, und daher mit derselben gesättigt war. Wendet man eine frisch bereitete oder eine verdünnte Lösung an, die kurz vor dem Versuch durch Abdampfen concentrirt worden ist, so vermehrt sich das gemeinschaftliche Gewicht der Kalilösung und der Kaliröhre, obgleich nicht sehr bedeutend. Wiederholt man indessen den Versuch, und läßt zum zweiten Male durch dieselbe Kalilösung atmosphärische Luft streichen, so findet keine Gewichtsvermehrung statt.

Anders verhält sich reines Sauerstoffgas. Wird dieses unter denselben Umständen statt der atmosphärischen Luft angewendet, so findet nicht nur eine Gewichtszunahme der Kaliröhre, sondern besonders auch der Kalilösung statt, und diese Gewichtsvermehrung ist nicht ganz unbedeutend. Sie beträgt gewöhnlich 0,005 Grm.; ich habe indessen gefunden, daß sie bisweilen, doch selten, nahe 0,01 Grm. betragen kann, was wohl von der größeren oder geringeren Concentration der Auflösung abhängt.

Wägt man die Kalilösung in dem Liebig'schen Apparate, nachdem sie bei der Analyse einer organischen Substanz, bei welcher Sauerstoffgas angewandt wurde, gedient hat, zum zweiten Male nach 24 Stunden, so hat

sich das Gewicht derselben vermindert, und zwar gewöhnlich um 0,005 Grm. Nach 48 Stunden hat gewöhnlich das Gewicht derselben noch um einige Milligramme abgenommen.

Es ist leicht möglich, daß die Analysen organischer Substanzen, bei welchen man Kupferoxyd und Sauerstoffgas angewendet hat, ganz richtig seyn können, wenn man bei dem Liebig'schen Apparate zur Absorption der Kohlensäure keine Kaliröhre anbringt. Der Verlust, welchen die Kalilösung erleiden kann, wenn trocknes Sauerstoffgas durch dasselbe geleitet wird, kann durch die Gewichtszunahme compensirt werden, welche durch Absorption von Sauerstoff entsteht. Es kann dies namentlich bei den Analysen des Hrn. Hefs stattgefunden haben, der bei dem von ihm beschriebenen Apparate zur Analyse organischer Substanzen die kleine Kaliröhre nicht anwendet ¹⁾).

Da indessen bei genauen Analysen die Resultate so wenig wie möglich vom Zufall abhängig seyn müssen, so ist es am besten die Anwendung des Sauerstoffgases zu vermeiden, wenn man nicht dasselbe aus der Kalilösung, nach Beendigung des Versuchs, durch einen Strom von atmosphärischer Luft austreiben will. Enthalten die organischen Substanzen sehr wenig oder keinen Sauerstoff, geben sie bei erhöhter Temperatur leicht flüchtige Producte, oder sind sie sehr schwer zu verbrennen, so thut man wohl am besten, sich, nach Liebig's Vorschlag, des chromsauren Bleioxyds statt des Kupferoxyds zu bedienen, wodurch man, wie es mir scheint, wenn man dabei die von Liebig beschriebene Methode befolgt, die genauesten Resultate erhält. Denn bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds entwickelt sich nur wenig Sauerstoffgas, und da zuletzt ein Strom von atmosphärischer Luft durch den Apparat geleitet wird, so wird durch dieselbe der etwa absorbirt gewesene Sauerstoff

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVI S. 179.

ausgetrieben. — Leider stehen der allgemeinen Anwendung des chromsauren Bleioxyds die Umstände entgegen, daß die Bereitung desselben wegen des Auswaschens, auch wenn dasselbe nicht vollständig geschieht, langwierig ist, und daß man es nicht so oft von Neuem wieder zu Analysen anwenden kann, wie das Kupferoxyd, das gemeinschaftlich mit einem Strome von Sauerstoffgas angewandt worden ist.

Der Umstand, daß man bei den Analysen organischer Körper keine Rücksicht auf die Absorptionsfähigkeit einer Kalilösung für atmosphärische Luft und Sauerstoffgas genommen hat, kann, wie ich glaube, wohl zum Theil die Abweichungen in den Resultaten der Analysen erklären, welche anerkannt geschickte Chemiker bei viel Kohle enthaltenden Körpern erhalten haben, wie z. B. beim Naphthalin, worauf Berzelius aufmerksam gemacht hat ¹⁾).

Ich habe bei der Anführung der Resultate der verschiedenen Analysen des Elemiharzes absichtlich die fortgelassen, welche von denselben sehr abweichen. Aber ich erhielt gleich im Anfange dieser Untersuchungen so wenig übereinstimmende Resultate bei Untersuchungen von einer und derselben Menge des Harzes, daß es vieler Analysen bedurfte, um die Ursache dieser Differenzen aufzufinden.

Elemiharz, durch mehrmalige Auflösung in Alkohol gereinigt, und zuletzt durch Abdampfung eines Theils des Alkohols erhalten, wurde im feuchten Zustand an einem warmen Orte getrocknet, dessen Temperatur die des kochenden Wassers nicht erreichte. Das Volumen des erhaltenen Harzes war ziemlich beträchtlich. Zwei Mengen davon, beide vermittelt Kupferoxyds und Sauerstoffgas zersetzt, gaben folgende Resultate:

1) Poggendorff's Annalen, Bd XXXVII S. 200.

I. 0,393 Grm. gaben 1,211 Grm. Kohlensäure und 0,418 Grm. Wasser.

II. 0,405 Grm. gaben 1,083 Grm. Kohlensäure und 0,4255 Grm. Wasser.

Dies entspricht folgenden Zusammensetzungen:

	I.	II.
Kohle	85,20	73,94
Wasserstoff	11,81	11,67
Sauerstoff	2,99	14,39
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Eben so auffallend waren die Resultate von zwei Analysen einer und derselben Menge von Harz, das sich durch Erkalten einer heißen alkoholischen Auflösung gefällt hatte, und im feuchten Zustande gemeinschaftlich an demselben Orte mit dem Harz getrocknet worden war, dessen Zusammensetzung so eben angegeben wurde.

I. 0,217 Grm. des Harzes gaben 0,7195 Grm. Kohlensäure und 0,2545 Grm. Wasser.

II. 0,2145 Grm. gaben 0,564 Grm. Kohlensäure und 0,223 Grm. Wasser. Dies giebt im Hundert:

	I.	II.
Kohle	80,55	72,75
Wasserstoff	11,45	11,55
Sauerstoff	8,00	15,70
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese bedeutenden Abweichungen im Kohlegehalt bei einer und derselben Menge von Harz müssen sehr auffallend erscheinen. — Alles untersuchte Harz war übrigens unmittelbar vor der Untersuchung im Wasserbade lange bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet worden, wobei es übrigens nicht am Gewicht verlor.

Vergleicht man die Resultate dieser Analysen mit der berechneten Zusammensetzung, wie sie aus den oben

gegebenen Formeln abgeleitet wird, so wird man sehen, daß erstere, bei welchen der procentische Kohlegehalt so bedeutend geringer ist, von letzterer darin verschieden sind, daß sie Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältniß um Wasser zu bilden, mehr als dieß enthalten. Das Harz hat also Wasser oder die Bestandtheile desselben aus dem Alkohol aufgenommen und dasselbe so fest gebunden, daß es, lange Zeit der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, dasselbe nicht entweichen läßt.

Bei den Analysen von der einen Menge des Harzes erhielt ich bei der einen ein Resultat, welches fast ganz mit dem übereinstimmt, das ich durch andere Analysen erhalten hatte, bei der andern hingegen eine bedeutend geringere Menge von Kohle. Vergleicht man das Resultat dieser Analyse mit dem der oben angeführten Formeln, so findet man, daß, nach den Formeln $40C + 66H + O$ und $40C + 68H + O$, zu dem Kohlenstoff folgende Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff gehören:

Kohle	73,94	73,94
Wasserstoff	9,95	10,26
Sauerstoff	2,43	2,42
	<hr/> 86,32	<hr/> 86,62.

In dem einen Falle hat die Analyse 1,72 Th. Wasserstoff und 11,96 Th. Sauerstoff; in dem andern 1,41 Th. des ersteren und 11,97 des letzteren mehr gegeben. Dieses Verhältniß nähert sich dem im Wasser, denn 11,96 oder 11,97 Th. Sauerstoff nehmen 1,49 Th. Wasserstoff auf, um Wasser zu bilden, was mit dem Resultate übereinstimmt, das sich aus der Formel $40C + 68H + O$ ergibt.

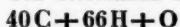
Vergleicht man das Resultat der folgenden Analyse mit dem der Formeln, so findet man, daß zu dem Koh-

legehalt in der gefundenen Zusammensetzung folgende Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff gehören:

Nach $40\text{C} + 66\text{H} + \text{O}$. Nach $40\text{C} + 68\text{H} + \text{O}$.

Kohle	80,55	80,55
Wasserstoff	10,84	11,18
Sauerstoff	2,64	2,63
	<hr/> 94,03	<hr/> 94,36.

Der Ueberschufs an Wasserstoff und Sauerstoff ist in dem einen Falle 0,61H und 5,36O, in dem andern 0,27H und 5,37O. Es ist schwer aus dem Resultat dieser Analyse einen Schlufs zu ziehen, da die Menge des überschüssigen Wasserstoffs zu unbeträchtlich ist, und je nachdem man die Zusammensetzung nach der einen oder nach der andern Formel als die richtige annimmt, zu verschieden ausfällt. Indessen 5,36 oder 5,37 Th. Sauerstoff erfordern 0,67 Th. Wasserstoff, um Wasser zu bilden, was mit den Resultaten der Formel



besser als mit den der andern übereinstimmt.

Das Resultat der letzten der oben angeführten Analysen giebt, mit den erwähnten Formeln verglichen, folgende Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff zu dem gefundenen Kohlegehalte:

Nach $40\text{C} + 66\text{H} + \text{O}$. Nach $40\text{C} + 68\text{H} + \text{O}$.

Kohle	72,75	72,75
Wasserstoff	9,79	10,10
Sauerstoff	2,39	2,38
	<hr/> 84,93	<hr/> 85,23.

Der Ueberschufs an Wasserstoff und Sauerstoff, wie ihn die Analyse gegeben hat, ist in dem einen Falle 1,76H und 13,31O, in dem andern 1,45H und 13,32O. 13,31 und 13,32 Th. Sauerstoff nehmen 1,66 Th. Wasserstoff auf, um Wasser zu bilden, was gerade das Mit-

tel von dem Ueberschufs des Wasserstoffs ist, wie es aus den beiden Formeln abgeleitet werden kann.

Ich habe viele Versuche angestellt, um das krystallisirte Elemiharz in das mit einem geringeren Kohlegehalt zu verwandeln, oder vielmehr dasselbe mit Wasser zu verbinden. Diefs gelang mir auf zweierlei Weise, doch nicht mit demselben Erfolge.

Wenn ich krystallisirtes Elemiharz, in welchem ich durch das Mikroskop nichts anderes, als deutliche Krystalle entdecken konnte, in so viel Alkohol heifs auflöste, dafs durch's Erkalten der Auflösung keine Krystalle sich abscheiden konnten, die heisse Auflösung über Schwefelsäure unter die Luftpumpe setzte, und so schnell wie möglich die Auflösung durch ein rasches und anhaltendes Auspumpen abdampfte, so erhielt ich eine abgedampfte Masse, welche nur, wie das Mikroskop zeigte, zum Theil aus Krystallen bestand, zum Theil aber aus glasartigen Massen, von welchen man mit Bestimmtheit behaupten konnte, dafs ihnen alle krystallinische Structur mangelt. Das Verhältnifs zwischen den krystallinischen und den nicht krystallinischen Theilen war in der abgedampften Masse sehr verschieden. Was sich zuerst an die Wände des Gefäßes beim Abdampfen abgesetzt hatte, war größtentheils glasartig; was hingegen zuletzt beim Abdampfen des letzten Theils der Auflösung sich am Boden des Gefäßes ausschied, war meistentheils krystallinisch. Es war indessen unmöglich, die glasartigen von den krystallinischen Massen zu trennen.

Bei Wiederholung dieses Versuchs erhielt ich immer die nämlichen Resultate, krystallinische und glasartige Massen, aber immer in sehr verschiedenen Verhältnissen. Diese Verschiedenheiten rühren wohl von der größeren oder geringeren Verdünnung der Auflösung, so wie von dem schnelleren oder langsameren Abdampfen unter der Luftpumpe oder von anderen Umständen her.

Das auf diese Weise dargestellte Harz, ein Gemenge

von glasartigen und krystallinischen Theilen, verlor, im Wasserbade erhitzt, einige Procent am Gewicht; aber dieser Gewichtsverlust war bei den, zu verschiedenen Zeiten dargestellten Quantitäten verschieden, eine Folge des verschiedenen Verhältnisses der glasartigen und krystallinischen Theile. — Der Gewichtsverlust blieb übrigens derselbe, wenn auch ferner noch die Substanz lange im Wasserbade erhitzt wurde.

Zur Analyse wurden, da die verschiedenartigen Theile nur durch mikroskopische Besichtigung von einander unterschieden, nicht von einander mechanisch getrennt werden konnten, Mengungen von beiden angewandt, wie sie durch Behandlung unter der Luftpumpe erhalten worden waren. Die Resultate der Analyse waren zum Theil höchst unerwartet.

0,3595 Grm., im Wasserbade längere Zeit erhitzt, bis sie nicht mehr am Gewicht abnahmen, verloren 0,095 Grm. Die erhaltenen 0,35 Grm. gaben bei der Verbrennung mittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas 0,514 Grm. Kohlensäure und 0,3705 Grm. Wasser. Diefß giebt folgendes auffallendes Resultat im Hundert:

Kohle	40,61
Wasserstoff	11,76
Sauerstoff	47,63
	<hr/> 100,00.

Aber mit 40,61 Th. Kohle verbinden sich nach den oben angeführten Formeln folgende Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff.

Nach $40C + 66H + O$. Nach $40C + 68H + O$.

Kohle	40,61	40,61
Wasserstoff	5,47	5,64
Sauerstoff	1,33	1,33
	<hr/> 47,41	<hr/> 47,58.

Der Ueberschuß an Wasserstoff und Sauerstoff ist

in dem einen Falle 6,29 H und 46,30 O, im andern 6,12 H und 46,30 O. — 46,30 Th. Sauerstoff erfordern 5,79 Th. Wasserstoff, um Wasser zu bilden, was freilich um 0,50 und um 0,33 Wasserstoff vom gefundenen abweicht, mehr aber mit dem Resultat, nach der letzten Formel berechnet, übereinstimmt, als mit dem nach der ersten.

Die Resultate anderer Versuche sind folgende: 0,3235 Grm. Harz, auf die oben erwähnte Weise erhalten, und bei der mikroskopischen Untersuchung als ein Gemenge von glasartigen und krystallinischen Massen befunden, verloren, im Wasserbade anhaltend erhitzt, 0,095 Grm. Die erhaltenen 0,314 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Sauerstoffgas und Kupferoxyd 0,628 Grm. Kohlensäure, 55,30 Procent Kohle entsprechend. Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes verunglückte.

0,320 Grm. von derselben Bereitung verloren, im Wasserbade erhitzt, 0,010 Grm., und wogen 0,310 Grm. Diese, vermittelt Kupferoxyds und Sauerstoffgas oxydirt, gaben 0,8625 Grm. Kohlensäure und 0,3275 Grm. Wasser. Diefs giebt folgende Zusammensetzung im Hundert:

Kohle	76,93
Wasserstoff	11,73
Sauerstoff	11,34
	<hr/>
	100,00.

Aus den Resultaten der beiden angeführten Analysen, von denen die eine 55,30, die andere 76,93 Proc. Kohle gegeben hat, ersieht man, in welchem verschiedenen Verhältnisse die glasartige und die krystallinische Substanz in derselben Masse gemengt seyn kann.

Berechnet man nach dem Kohlegehalte der zuletzt angeführten Analyse den Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff, so erhält man nach den beiden Formeln für die Zusammensetzung des krystallisirten Harzes folgende Resultate:

Nach $40\text{C} + 66\text{H} + \text{O}$. Nach $40\text{C} + 68\text{H} + \text{O}$.

Kohle	76,93	76,93
Wasserstoff	10,36	10,68
Sauerstoff	2,52	2,51
	<hr/> 89,81	<hr/> 90,12.

Im ersten Falle hat die Analyse einen Ueberschufs von 1,37 Th. Wasserstoff und 8,82 Th. Sauerstoff; im zweiten Falle von 1,05 Th. Wasserstoff und 8,83 Th. Sauerstoff gegeben. Indessen 8,82 und 8,83 Th. Sauerstoff erfordern 1,10 Wasserstoff, um Wasser zu bilden, was besser mit dem Resultate übereinstimmt, das aus der zweiten, als mit dem, welches aus der ersten Formel abgeleitet werden kann.

Indessen nicht immer erhält man durch Abdampfen der spirituösen Auflösung des Harzes unter der Luftpumpe ein Harz, das bei der Untersuchung einen bedeutend geringeren Kohlegehalt als das krystallinische Harz giebt. Die Resultate folgender Versuche des auf die angeführte Weise erhaltenen Harzes werden diels angeben.

I. 0,3205 Grm. des Harzes, lange im Wasserbade getrocknet, wogen 0,305 Grm., und hatten also 0,0155 Grm. an Gewicht verloren. Sie gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas oxydirt, 0,9345 Grm. Kohlensäure und 0,321 Grm. Wasser.

II. 0,3115 Grm. wogen nach dem Trocknen im Wasserbade 0,294 Grm.; diese gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas oxydirt, 0,9035 Grm. Kohlensäure und 0,3075 Grm. Wasser. Diels entspricht folgenden Zusammensetzungen:

	I.	II.
Kohle	84,72	84,97
Wasserstoff	11,69	11,62
Sauerstoff	3,59	3,41
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Man sieht, daß diese Zusammensetzungen sich nicht sehr von der des reinen krystallisirten Harzes unterscheiden. Man konnte indessen bei der mikroskopischen Betrachtung in dem untersuchten Harze noch glasartige Theile neben den krystallinischen unterscheiden.

Es ist einleuchtend, daß die Theile des Harzes, welche unter dem Mikroskop vollkommen krystallinisch und frei von glasartigen Theilen erscheinen, das reine Harz sind, und wohl immer dieselbe Zusammensetzung haben, und daß die glasartig erscheinenden Theile das Hydrat des Harzes sind, oder Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß wie im Wasser, aufgenommen haben.

Aus den verschiedenen Untersuchungen ergibt sich indessen, daß die glasartig erscheinenden Theile des Harzes Wasser in sehr ungleichen Verhältnissen aufnehmen können, was besonders noch durch folgenden Versuch bestätigt wird. Eine alkoholische Auflösung des Elemiharzes wurde so warm wie möglich in ein Sandbad gestellt, das die Temperatur des kochenden Wassers hatte, das Ganze unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gesetzt, und durch beständiges Pumpen das Abdampfen befördert. Die Masse dampfte unter starkem Sprützen sehr bald, ehe noch das Sandbad kalt geworden war, ab; sie erschien unter dem Mikroskop fast nur glasartig, mit höchst wenigen krystallinischen Theilchen. 0,331 Grm. davon im Wasserbade erhitzt, verloren 0,004 Grm. und wogen 0,327 Grm. Mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben sie 0,985 Grm. Kohlensäure und 0,339 Grm. Wasser. Diefß entspricht folgender Zusammensetzung:

Kohle	83,29
Wasserstoff	11,51
Sauerstoff	5,20
	<hr/>
	100,00.

Diese Zusammensetzung zeigt, daß, ungeachtet der

fast vollkommen glasartigen Structur nur wenig Wasser vom Harze aufgenommen worden war. — Ich bemerke hierbei übrigens, daß diese Zusammensetzung sehr nahe mit einer von denen übereinstimmt, die ich vor mehreren Jahren bei meinen früheren Analysen erhalten hatte, deren Resultate ich im Anfange dieser Abhandlung mittheilte, und daß der Mangel an Uebereinstimmung bei diesen früheren Untersuchungen durch die in dieser Abhandlung erläuterten Thatsachen hinreichend erklärt wird.

Da ich die Quantitäten des Harzes, welche einen geringeren Kohlegehalt zeigten und deren Untersuchung ich oben Erwähnung that, nicht durch Abdampfen der alkoholischen Auflösung unter der Luftpumpe erhalten hatte, so mußte es auch eine andere Methode geben, um das Hydrat des Harzes zu erzeugen. Ich hatte jenes Harz aus einer spirituösen Auflösung erhalten, und im noch feuchten Zustande an einem warmen Orte getrocknet. Ich suchte auf eine ähnliche Weise neue Mengen des Hydrats zu gewinnen. Harz, aus einer alkoholischen Auflösung erhalten, wurde zu dem Ende im Wasserbade schnell getrocknet. Bei der mikroskopischen Besichtigung indessen zeigte es sich als beinahe ganz aus Krystallen bestehend, aber am Rande fanden sich glasartige Massen. Im Wasserbade längere Zeit ferner erhitzt, verloren sie nichts am Gewichte. 0,454 Grm. davon gaben bei der Analyse mittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas 1,357 Grm. Kohlensäure und 0,4555 Grm. Wasser. Diefes entspricht folgender Zusammensetzung im Hundert:

Kohle	82,65
Wasserstoff	11,15
Sauerstoff	6,20
	<hr/> 100,00.

Das Resultat der Analyse weicht zu wenig von dem des reinen krystallisirten Harzes ab, um aus ihm einen sicheren Schluß auf die Zusammensetzung zu thun.

In einem anderen Versuche wurde das Harz in Alkohol aufgelöst, die Auflösung im Wasserbade zur Trockniss abgedampft, die trockne Masse mit Alkohol stark befeuchtet, das Ganze wiederum lange im Wasserbade erhitzt, und dies sehr oft wiederholt. Ich erhielt hierdurch eine Masse, die bei der mikroskopischen Besichtigung aus Krystallen bestand, die nur durch eine sehr geringe Menge einer glasartigen Masse verbunden waren. 0,350 Grm. davon gaben bei der Verbrennung vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas 1,059 Grm. Kohlensäure und 0,358 Grm. Wasser. Dies giebt im Hundert folgende Zusammensetzung:

Kohle	83,66
Wasserstoff	11,36
Sauerstoff	4,98
	<hr/>
	100,00.

Auch diese Zusammensetzung ist wenig von der des eigentlichen krystallinischen Harzes unterschieden; aber der Unterschied besteht darin, dafs in ihm ein Theil des Harzes als Hydrat enthalten ist.

Es ist schwer, auf diese Weise ein Harz zu erhalten, das viel von dem Hydrate enthält, weil das Hydrat durch Behandlung mit Alkohol leicht in das krystallinische Harz sich verwandelt. Ich erhielt sogar einmal, als ich Elemiharz, das sich aus einer alkoholischen Auflösung ausgeschieden hatte, feucht in einer Platinschale im Wasserbade lange erhitze, eine Masse, die einen etwas gröfseren Kohle- und Wasserstoffgehalt enthielt, als es im krystallisirten Harze angenommen werden kann. Sie war krystallinisch, indessen an den Seiten glasartig. 0,205 Grm. davon, vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas oxydirt, gaben 0,6265 Grm. Kohlensäure und 0,217 Grm. Wasser. Dies giebt folgende Zusammensetzung im Hundert:

Kohle

Kohle	85,97
Wasserstoff	11,76
Sauerstoff	2,27
	<hr/> 100,00.

Ich lasse es ungewiss, ob der gröfsere Kohle- und Wasserstoffgehalt schon durch eine anfangende Zersetzung durch die anhaltende Temperatur bewirkt worden ist oder nicht.

Es scheint eine nicht zu hohe, aber auch nicht zu niedrige Temperatur dazu zu gehören, um beim Trocknen des mit Alkohol befeuchteten Elemiharzes dasselbe in Hydrat zu verwandeln. Der gelungenste Versuch dieser Art war folgender: Elemiharz, das sich durch Erkalten einer heifsen alkoholischen Auflösung gefällt hatte, wurde auf einem Filtrum bei gelinder Hitze getrocknet, deren Temperatur nicht genau angegeben werden kann, aber niedriger als die des kochenden Wassers war, wodurch ein Theil sich in glasartige Krusten verwandelte. 0,309 Grm. davon gaben, vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas verbrannt, 0,758 Grm. Kohlensäure und 0,320 Grm. Wasser. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung im Hundert:

Kohle	67,84
Wasserstoff	11,50
Sauerstoff	20,66
	<hr/> 100,00.

Zu dem gefundenen Kohlegehalt gehören, nach den beiden oft angeführten Formeln, folgende Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff:

	Nach $40\text{C} + 66\text{H} + \text{O}$.	Nach $40\text{C} + 68\text{H} + \text{O}$.
Kohle	67,84	67,84
Wasserstoff	9,13	9,42
Sauerstoff	2,22	2,22
	<hr/> 79,19	<hr/> 79,48

Im ersten Falle ist ein Ueberschufs von 2,37 Th. Wasserstoff und 18,44 Th. Sauerstoff; im zweiten Falle von 2,08 H und 18,44 O. Aber 18,44 Th. Sauerstoff nehmen 2,30 Th. Wasserstoff, um Wasser zu bilden, auf, was gut mit dem Ueberschufs des Wasserstoffs übereinstimmt, wenn bei der Berechnung die erste Formel zum Grund gelegt wird.

Es ergibt sich aus diesen Untersuchungen, dafs das Elemiharz, welches aus seinen alkoholischen Auflösungen krystallisirt sich abscheidet, unter gewissen Umständen Wasser, oder die Bestandtheile desselben aus dem Weingeist aufnehmen kann, welches Wasser es nicht durch langes Erhitzen bei der Temperatur des kochenden Wassers verlieren kann. Dieses Hydrat des Elemiharzes ist glasartig, und zeigt keine krystallinische Structur. — Ich mag jetzt noch nicht mit Bestimmtheit darüber entscheiden, welche von den beiden Formeln, $40C+66H+O$ oder $40C+68H+O$, für das krystallisirte Elemiharz die wahrscheinlichste ist. Mehrere Gründe sprechen für die erstere, welche Hefs zuerst aufgestellt hat, obgleich die Resultate der Analysen mehr mit der zweiten übereinstimmen.

Ich habe diese Untersuchungen aus dem Grunde mannigfaltig modificirt und weiter verfolgt, als es das Interesse des Gegenstandes zu erfordern scheint. Denn es erschien mir wichtig, genauer den Zusammenhang in der Zusammensetzung kennen zu lernen, der zwischen den Modificationen eines Harzes stattfindet. Bekanntlich bestehen die meisten der in der Natur vorkommenden Harze aus zwei oder mehreren Modificationen, von denen oft die eine in die andere unter gewissen Verhältnissen übergehen kann.

V. *Analyse des Pyrochlors; von F. Wöhler.*

Schon vor längerer Zeit habe ich eine Analyse des Pyrochlors von Fredrikswärn in Norwegen mitgetheilt ¹⁾; das Resultat derselben war für eine Berechnung der Atom-Zusammensetzung zu unvollständig, die Seltenheit des Minerals aber gestattete keine Wiederholung derselben. Später wurde ich durch die Freigebigkeit von Prof. Gustav Rose in den Stand gesetzt, den Pyrochlor aus dem Ilmengebirge bei Miask in Sibirien zu untersuchen; ich fand Thorerde darin ²⁾, was dem Mineral ein neues Interesse verlieh. Erst jetzt habe ich, erinnert durch Rose's Beschreibung der bei Miask vorkommenden merkwürdigen Mineralien ³⁾, diese Untersuchung wieder aufgenommen und vollendet, und glaube nun für die complicirte Zusammensetzung dieses Minerals eine wahrscheinliche Formel geben zu können. Ich habe dabei einen früher von mir begangenen Irrthum aufgefunden, den nämlich, daß ich für Titansäure hielt, was in der That titansäurehaltige Tantalsäure ist, ein Irrthum, der, wie ich denke, zu entschuldigen ist, wenn man die unten anzugebenden Eigenschaften der Tantalsäure in Betracht zieht. Außerdem habe ich noch einen dritten Pyrochlor untersucht, nämlich den von Brevig in Norwegen.

1) Pyrochlor von Miask in Sibirien.

In Betreff der mineralogischen Charaktere verweise ich auf G. Rose's Beschreibung in dem II. Bande seiner Reise nach dem Ural. Ich will nur bemerken, daß dieser Pyrochlor in wohl ausgebildeten regulären Octaë-

1) Diese Annalen, Bd. VII S. 417.

2) Ebend. Bd. XXVII S. 80.

3) Ebend. Bd. XXXXVII S. 374.

dern von dunkelbrauner Farbe krystallisirt ist, dafs er ein höheres spec. Gewicht als der norwegische hat, nämlich 4,320 nach Rose, und dafs er vor'm Löthrohr keine Uran-Reaction giebt.

Beim Erhitzen decrepitirt er zuerst, dann zeigt er, noch vor der Glühhitze, durch seine ganze Masse hindurch, ein ähnliches Verglimmungs-Phänomen, wie gewisse Gadolinite. 2,833 Grm. ausgesuchter Krystallstücken verloren dabei 0,033 Wasser. Bei einem anderen Versuche verloren 1,462 Grm. Mineral 0,017, also nach beiden Versuchen übereinstimmend 1,16 Proc. Wasser. Es war schwach ammoniakalisch und enthielt keine Flusssäure.

Im feingeriebenen Zustand wird der Pyrochlor durch concentrirte Schwefelsäure vollständig zersetzt. Erwärmt man das Gemische, so tritt plötzlich, unter Entwicklung von Flusssäure-Dämpfen, eine heftige Reaction ein, und es erstarrt zu einer aufgequollenen, fast trocknen Masse. Diese Zersetzungsweise habe ich zur Analyse angewendet. Die noch saure Masse wurde mit sehr vielem Wasser mehrere Stunden lang gekocht, und dadurch die Tantsäure von den Basen getrennt. Nach dem Auswaschen wurde sie mit Ammonium-Sulfhydrat und nachher im Kochen mit Salzsäure behandelt, wodurch sich ein geringer Gehalt an Zinnoxid und Eisenoxd zu erkennen gab. Ausserdem enthielt sie noch etwas Titansäure, wie sich aus der Reaction vor'm Löthrohr und ihrem Verhalten beim Glühen mit Kohle in Chlorgas ergab, worauf ich nachher zurückkommen werde. Sie wurde nach dem Glühen gewogen.

Die abfiltrirte Auflösung wurde durch Ammoniak, und die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit durch Oxalsäure gefällt. Aus dieser letzten, vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit fällte Ammonium-Sulfhydrat, nach dem Concentriren durch Abdampfen, noch eine geringe Menge Mangan. Alsdann wurde sie zur

Trockne verdunstet, die Ammoniaksalze durch Erhitzen zerstört und die Salzmasse zuletzt in Gas von kohlensaurem Ammoniak geglüht. Sie bestand aus schwefelsaurem Natron, mit einem geringen Gehalt an Talkerde. Es konnte in ansehnlichen Krystallen erhalten werden, es enthielt weder Kali noch Lithion.

Der durch Ammoniak gebildete Niederschlag war gallertartig, wie Thonerdehydrat, und anfangs farblos, farbte sich aber bräunlich beim Auswaschen. Er enthielt keine Thonerde, auch kein Uranoxyd, sondern bestand hauptsächlich aus Thorerde und Ceroxyd, mit geringen Mengen von Yttererde, Eisenoxyd und Manganoxyd.

Dieser Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und die blafs gelbe Auflösung mit einem Ueberschuß einer im Sieden gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermisch. Es entstand sogleich ein gelblicher, pulveriger Niederschlag, der erst nach zwei Tagen abfiltrirt und mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen wurde. Er bestand aus schwefelsaurem Thorerde- und schwefelsaurem Ceroxyd-Kali. Er wurde in siedendem Wasser aufgelöst, wobei eine geringe Menge titanhaltiger Tantalsäure zurückblieb. Die Auflösung wurde heifs durch überschüssiges kaustisches Kali gefällt. Das gefällte Gemenge von Ceroxyd und Thorerde wurde nach dem Glühen gewogen; es hatte eine braune Farbe.

Ich habe auf verschiedenen Wegen vergebens versucht, beide Oxyde quantitativ von einander zu trennen. Ich hoffte durch Salzsäure das Ceroxyd allein ausziehen zu können; allein entweder geschah dies nur unvollständig, oder es löste sich, bei fortgesetzter Digestion mit concentrirter Säure, auch die ganze Thorerde auf. Eben so wenig gelang es dadurch, daß die gemengten Oxyde in oxalsaure Salze verwandelt, und diese nach gelindem Glühen an der Luft mit Säure behandelt wur-

den. Indessen konnte der größte Theil der Thorerde auf folgende Weise im reinen Zustande erhalten werden: das geglühte Gemenge wurde durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure in Salz verwandelt, in Wasser aufgelöst, wobei wieder eine kleine Menge Tantalssäure zurückblieb, und die saure concentrirte Lösung zum Kochen erhitzt. Da bildete sich das für die Thorerde so charakteristische schneeweiße, wollige, gefällttem Gyps nicht unähnliche Coagulum von schwefelsaurer Thorerde, die abfiltrirt und mit siedendheißem schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wurde. In kaltem Wasser war sie vollständig löslich. Die daraus durch Kali gefällte Erde war nach dem Glühen weiß, und besaß alle übrigen Eigenschaften, die Berzelius von der Thorerde angegeben hat. Nach approximativen Wägungsversuchen glaube ich keinen großen Fehler zu begehen, wenn ich in dem Mineral Ceroxydul und Thorerde in dem relativen Verhältniß ihrer Atomgewichte annehme.

Die Flüssigkeit, woraus durch schwefelsaures Kali die beiden letzteren Oxyde abgeschieden waren, wurde durch kaustisches Kali gefällt, und der Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Eisen- und Manganoxyd bestand, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, welches nachher beim Kochen eine gelbliche Erde fallen ließ, die sich entschieden als noch etwas ceroxydhaltige Yttererde auswies. Diefes wurde noch ferner constatirt durch Versuche mit einer größeren Menge jenes letzten Niederschlags, der aus 7 Grammen Mineral, bei den Versuchen über die Thorerde, erhalten worden war. Hierbei wurde durch Oxalsäure das Eisen ausgezogen, die oxalsaure Yttererde an der Luft gelinde geglüht und in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, wobei das Manganoxyd zurückblieb.

Was endlich den Fluorgehalt betrifft, so war seine quantitative Bestimmung am schwierigsten, daher ich auch die gefundene Zahl für nicht mehr als für eine approxi-

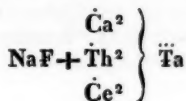
mative ausgeben kann. Durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron scheint das Mineral weniger vollständig, als durch Schwefelsäure zersetzt zu werden. Behandelt man nachher die Masse mit Wasser, so löst sich viel Tantalsäure mit auf, so daß mir diese Methode zur Bestimmung des Fluorgehalts nicht anwendbar schien. Ich nahm daher die Zersetzung mit Schwefelsäure in einer Platinretorte vor, und leitete die Flußsäuredämpfe in verdünntes kaustisches Ammoniak. Es dauert sehr lange, bis alle Flußsäure ausgetrieben ist. Zuletzt wurde so stark erhitzt, daß Schwefelsäure überzudestilliren anfang. Das Ammoniak wurde dann in einem verschlossenen Gefäß mit aufgelöstem Chlorcalcium vermischt und das gefällte Fluorcalcium nach dem Auswaschen mit heißem Wasser gegläht. 2,722 Grm. Mineralpulver gaben bei einem Versuch, wobei am wenigsten Flußsäuredämpfe verloren gegangen waren, 0,185 Fluorcalcium = 0,088 Fluor ¹).

- 1) Zur exacten Bestimmung des Fluorgehaltes in Mineralien ist vielleicht in manchen Fällen folgende Methode anwendbar: Man vermischt das abgewogene Mineral, wenn es nicht schon ein Silicat enthält, sehr innig mit reiner Kieselerde, füllt das Gemenge in einen kleinen, auf die Waage passenden Kolben, mischt gekochte, höchst concentrirte Schwefelsäure hinzu, und verschließt nun das Gefäß rasch mit einem Kork, durch welchen ein kleines, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes und zu einer feinen Spitze ausgezogenes Rohr luftdicht gesteckt ist. Der ganze Apparat wird nun gewogen, und dann so lange einer geeigneten Temperatur ausgesetzt, als noch Fluorkieselgas weggeht. Zur Entfernung der letzten Antheile bringt man ihn zuletzt unter die Glocke der Luftpumpe. Der Gewichtsverlust, den er zeigt, ist Fluorkiesel, woraus der Fluorgehalt berechnet wird. Für jeden Theil Fluor werden 1,395 Fluorkiesel gebildet, entsteht also ein Gewichtsverlust von dieser Größe. Ich habe auf diese Art, zur Prüfung der Methode, den Fluorgehalt des Flußspaths bestimmt, und bis auf die erste Decimale übereinstimmend gefunden. Ich konnte sie leider nicht auf den Pyrochlor anwenden, weil ich zu dem Versuche keine hinreichende Menge mehr besaß.

2,722 Grm. Pyrochlor von Miask gaben:

		In 100 Theilen.
Tantalsäure	1,834	67,376
Thorerde } Ceroxyd }	0,358	13,152
Kalkerde	0,299	10,984
Yttererde	0,022	0,808
Eisenoxydul	0,035	1,285
Manganoxydul	0,004	0,146
Natrium	0,107	3,930
Fluor	0,088	3,233
Wasser	0,031	1,160
Titansäure } Zinnoxyd } Talkerde }	in nicht be- stimmter ge- ringer Menge	
	<hr/> 2,778	<hr/> 102,074.

Der Gewichtsüberschufs rührt zum Theil daher, dafs das Ceroxyd als solches gewogen und berechnet wurde, während es ohne Zweifel als Oxydul im Mineral enthalten ist. Die Yttererde war nicht ganz frei von Ceroxyd und Manganoxyd. In der Zahl für die Tantalsäure ist die Titansäure mit inbegriffen, deren Quantität jedoch höchstens ein Paar Procent betragen kann. Der Sauerstoff der Tantalsäure ist ziemlich nahe $1\frac{1}{2}$ Mal so grofs als der Sauerstoff der Basen. Das Fluor kann man wohl am wahrscheinlichsten mit dem Natrium verbunden annehmen, wiewohl seine Menge etwas gröfser gefunden worden ist, als dieser Annahme entspricht. Indessen habe ich Grund zu vermuthen, dafs der Natriumgehalt zu klein gefunden ist. Nach diesem Resultat scheint mir die Formel:



worin ein kleiner Theil der Tantalsäure durch Titansäure und ein kleiner Theil der Basen durch Yttererde, Eisenoxydul und Manganoxydul ersetzt ist, der wahrscheinlichste Ausdruck für die Zusammensetzungsweise dieses Minerals zu seyn. Ceroxydul und Thorerde, in dem Verhältniß ihrer Atomgewichte angenommen, würde einen Gehalt von ungefähr 7 Procent Thorerde und 6 Procent Ceroxydul geben. Wovon die Farbe des Minerals abhängt, lasse ich dahin gestellt seyn; vielleicht von etwas Ceroxyd. Dafs aber der gröfsere Theil des Ceriums als Oxydul darin enthalten sey, geht aus dem Umstand hervor, dafs die bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erhaltene Masse nicht gelb, sondern weifs ist, ferner dafs das durch Ammoniak gefällte Hydratgemenge anfangs ganz farblos ist und erst an der Luft bräunlich wird, daher auch Eisen und Mangan als Oxydule vorhanden seyn müssen.

2) Pyrochlor von Brevig in Norwegen.

Ueber das Vorkommen dieses Pyrochlores, den ich der Güte des Hrn. v. Berzelius verdanke, kann ich weiter nichts angeben, als dafs er mit dem Thorit auf Lövön bei Brevig in Norwegen gefunden worden ist. Die Krystalle sind kleiner als die des sibirischen, aber sehr scharf ausgebildet. Wie jener sind sie öfters mit Zirkonkrystallen verwachsen. Die Farbe ist dunkelbraun, fast schwarz, an dünnen Kanten braun durchscheinend. Sein Pulver ist hellbraun. Das spec. Gewicht fand ich $=3,802$; jedoch bedarf diese Zahl der Bestätigung, da die Bestimmung mit einer nur sehr kleinen Menge geschah. Beim Erhitzen bis zum Glühen verliert er über 7 Procent Wasser, ohne Aenderung der Farbe und ohne Verglimmungsphänomen. Vor'm Löthrohr verhält er sich im Uebrigen wie der von Fredrikswärn. Gleich diesem enthält er Uranoxyd.

Durch Schwefelsäure ist er schwieriger zersetzbar,

als der von Miask. Die beiden Analysen, die ich davon gemacht habe, können nicht auf grofse Genauigkeit Anspruch machen, ich hatte zu wenig Mineral dazu. Namentlich bin ich über den Natrongehalt in Ungewissheit geblieben. Der Fluorgehalt ist jedenfalls, durch Verlust bei der Operation, zu gering ausgefallen. Auch hier ist in der Tantalsäure die Titansäure mit inbegriffen, die aber nur wenige Procent betragen kann. Die Analyse II geschah durch Schmelzen des Minerals mit saurem schwefelsauren Kali. Es wurden folgende Resultate erhalten:

	I.	II.
Tantalsäure	67,021	67,770
Ceroxyd	5,159	
Thorerde		
Uranoxyd	4,601	5,709
Kalkerde	9,877	10,129
Eisenoxydul	1,329	
Manganoxydul	1,688	
Wasser	7,059	7,418
Titansäure	in nicht be- stimmter ge- ringer Menge	
Zinnoxid		
Talkerde		
Natron?		
	<hr/> 97,797.	

Diese Species ist also von der von Miask besonders durch den wesentlichen Wassergehalt und durch den Gehalt an Uranoxyd bestimmt verschieden. Genauere Analysen müssen entscheiden, ob sie mit der von Fredrickswärn identisch ist, oder ob sie eine dritte, besondere Varietät ausmacht. Jedenfalls scheint die Analyse, in Uebereinstimmung mit der Krystallform, für alle drei Arten dieselbe allgemeine Zusammensetzungsweise anzudeuten.

3) Bemerkungen über die Tantalsäure.

Bei dieser Untersuchung hatte ich Gelegenheit, einige Eigenschaften der Tantalsäure zu beobachten, die man in den Abhandlungen über diese seltene Substanz nicht angegeben findet, und die, in Verbindung mit dem Umstand, daß diese Pyrochlore, außer der Tantalsäure, wirklich auch Titansäure enthalten, mich anfänglich zu dem Irrthum veranlaßt hatten, die Tantalsäure daraus für Titansäure zu halten. Er würde noch nicht sobald erkannt worden seyn, wenn ich nicht den Versuch gemacht hätte, die vermeintliche Titansäure, zur Prüfung auf einen Gehalt an Zirkonerde, mit Kohle in Chlorgas zu glühen. Statt liquiden Titanchlorids bekam ich in dem Ende des Rohrs ein dickes, festes Sublimat, welches sich als Tantalchlorid auswies; in der abgekühlten Vorlage aber nur wenige Tropfen von wirklichem Titanchlorid, charakterisirt durch den dicken weissen Dampf, den es an der Luft verbreitete, und durch den Niederschlag, den Ammoniak in seiner Auflösung in Wasser bewirkte, und der alle Eigenschaften der Titansäure besaß. Wiewohl ihre Menge im Verhältniß zur Tantalsäure nur sehr gering ist, so war sie doch hinreichend, der letzteren mehrere ihrer Reactionen, wie z. B. die Färbung der Flüsse vor'm Löthrobr, mitzutheilen. Dazu ergab es sich, daß beide Oxyde mehrere Eigenschaften gemein haben, wie z. B. die gelbe Farbe in höherer Temperatur. Aus diesen Versuchen, die übrigens weiter verfolgt zu werden verdienen, scheint ferner hervorzugehen, daß die Tantalsäure, ähnlich dem Zinnoxid, zweierlei Zustände habe, so daß man die beiden Modificationen bei flüchtiger Betrachtung für zwei verschiedene Metalloxyde halten könnte. Mit Uebergang der bekannten Eigenschaften will ich darüber noch Folgendes anführen:

Beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen wird die Tantalsäure rein citrongelb, beim Erkalten wieder weiß, ganz so wie Titansäure oder Zinkoxyd.

In Wasserstoffgas geglüht, wird sie blaulichschwarz, beim Erhitzen an der Luft wieder weiß. Nach der dabei stattfindenden geringen Gewichtveränderung zu schließen, ist diese schwarze Substanz nicht reines Tantaloxyd, sondern die Verbindung desselben mit Tantalsäure, ähnlich dem wolframsauren Wolframoxyd.

Tantalsäure, die in der Glühhitze in saurem schwefelsauren Kali aufgelöst gewesen und nach Behandlung der Masse mit Wasser wieder abgeschieden worden ist, enthält Schwefelsäure chemisch gebunden, die erst beim Glühen, besonders im Gas von kohlensaurem Ammoniak, weggeht. Berzelius erwähnt nicht dieses Schwefelsäuregehalts, offenbar weil er die so dargestellte Tantalsäure zur ferneren Reinigung vor dem Glühen stets mit Ammonium-Sulphydrat behandelte, wodurch die Schwefelsäure ausgezogen wurde.

Diese schwefelsäurehaltige Tantalsäure löst sich, so lange sie noch feucht ist, ziemlich leicht und in Menge in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, besonders wenn man sie, damit übergossen, eine Zeit lang stehen läßt und dann Wasser zugießt. Beim Kochen trübt sich diese Auflösung und bildet nach und nach einen weißen Niederschlag.

Aus dieser salzsauren Auflösung wird die Tantalsäure sowohl durch freie Schwefelsäure, als auch durch schwefelsaure Salze als ein milchweißer schwerer Niederschlag fast vollständig ausgefällt; aus einer mehr concentrirten Auflösung sogleich, aus einer verdünnteren erst nach und nach, beim Erhitzen aber sogleich. Der Niederschlag ist dieselbe Schwefelsäure-Verbindung, wie die durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali erhaltene Tantalsäure. Diese Fällbarkeit durch Schwefelsäure ist für die Tantalsäure ganz besonders charakteristisch.

Die schwefelsäurehaltige Tantalsäure ist in noch feuchtem Zustande in großer Menge und sehr leicht in

kaustischem Kali löslich. Sie wird daraus sowohl durch Säuren, als auch durch Salmiak gefällt, durch letzteren jedoch nicht vollständig. Dieser Niederschlag ist tantal-saures Ammoniak. Beim Glühen ohne Luftzutritt verhält es sich ähnlich, wie das wolframsaure Ammoniak, es hinterläßt, unter Wasser- und Ammoniak-Entwicklung, blaulichschwarze Tantalsäure.

Wird schwefelsäurehaltige Tantalsäure mit Salzsäure übergossen und Zink hineingestellt, so löst sie sich zu einer schön blauen Flüssigkeit auf, die später dunkelbraun wird, und woraus Ammoniak, im Ueberschufs zugesetzt, eine rein dunkelbraune Substanz in Flocken fällt, die ohne Zweifel Tantaloxyd-Hydrat ist. In Berührung mit der Luft, beim Abfiltriren, Waschen und Trocknen, wird es wieder vollkommen weiß. War die Tantalsäure getrocknet, so löst sie sich bei dieser Behandlung mit Zink nicht auf, wird aber blau; war sie geglüht, so bleibt sie unverändert, farblos. Diese Reaction mit Zink gab auch Tantalsäure, die durch Fällung mit Schwefelsäure aus der Auflösung von sublimirtem Tantalchlorid erhalten und mit Ammoniak behandelt war, die also weder Titansäure noch Wolframsäure enthalten konnte, auf diese auch nicht vor'm Löthrohr reagirte.

Außer dem flüchtigen Tantalchlorid, welches durch Verbrennung von metallischem Tantal in Chlor erhalten wird, scheint noch eine ebenfalls flüchtige Verbindung der Tantalsäure mit Tantalchlorid zu existiren, ähnlich den entsprechenden Verbindungen des Chroms, Wolframs und Molybdäns. Diese Verbindung entsteht stets, wie es scheint, bei dem Glühen eines Gemenges von Tantalsäure und Kohle in Chlorgas, denn das auf diese Weise erhaltene Sublimat hat etwas andere Eigenschaften, als das direct gebildete Chlorid ¹⁾. Es ist vollkom-

- 1) Es ist um so wahrscheinlicher, daß dieses Sublimat Tantalsäure in Verbindung enthält, da man das analoge wolframsäurehaltige Wolframchlorid sehr leicht auf demselben Wege erhalten kann, nämlich durch

men weiß, raucht schwach, und verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen; sein Gas ist farblos und condensirt sich zu einer concentrisch krystallinischen, feinstrahligen, seideglänzenden Masse. Bisweilen indessen ist es partiell gelb, schmelzbar, und bildet dann ein gelbes Gas, wie wenn ihm reines Chlorid beigemengt wäre, was vielleicht von dem angewandten Verhältniß von Kohle abhängen kann. In Wasser löst es sich unter starker Erhitzung auf, nicht klar, sondern unter Abscheidung von gallertartiger Tantalsäure, welche nachher beim Glühen viel salzsaures Gas entwickelt. In Salzsäure löst sich das Sublimat klar auf. Diese Auflösung scheint sich von der oben erwähnten Auflösung der Tantalsäure in Salzsäure auf ähnliche Weise verschieden zu verhalten, wie sich die Auflösung des Zinnoxys in Salzsäure verschieden verhält von der Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids in Wasser. Kocht man z. B. die Auflösung des sublimirten Tantalchlorids, so entsteht erst, wenn sie concentrirt zu werden anfängt, ein weißer Niederschlag, der sich aber bei Zusatz von Wasser wieder vollkommen klar auflöst. Durch Schwefelsäure wird daraus die Tantalsäure, auch ohne Wärme, fast vollständig gefällt. — Diese Versuche wurden mit Tantalsäure aus Pyrochlor und aus Baierschem Tantalit angestellt.

Wenn in Mineralien Tantalsäure und Titansäure zusammen vorkommen, wie es in den Pyrochloren der

Glühen eines Gemenges von Tungsteinpulver und Kohle in Chlorgas. Auch das Zirkonium scheint eine ähnliche Verbindung zu bilden. Denn glüht man Zirkonerde oder gepulverten Zirkon (kieselsaure Zirkonerde) mit Kohle in Chlorgas, so bekommt man außer dem Chlor-kiesel, der weggeht, ein dickes, weißes, flüchtiges Sublimat, welches sich in Wasser nicht klar auflöst, vollständig aber in Salzsäure, während doch das direct aus Zirkonium und Chlor erhaltene Chlorzirkonium nicht flüchtig ist. — Diese Zersetzungsweise des Zirkons scheint mir selbst für die Darstellung der Zirkonerde ganz anwendbar zu seyn. Sie kann in einem Glasrohr von schwer schmelzbarem Glas vorgenommen werden, erfordert aber volle Glühhitze.

Fall ist, so kann man sie dadurch trennen und wenigstens approximativ der Quantität nach bestimmen, daß man das Gemenge sehr innig mit Zuckerkohle und mit Zucker mengt, glüht, sehr fein reibt, in einem Strom von trockenem Chlorgas glüht, das Sublimat in Salzsäure auflöst und die Auflösung durch Schwefelsäure fällt, wodurch allein die Tantalsäure niedergeschlagen wird; denn eine Auflösung von Titanchlorid in Wasser wird nicht durch Schwefelsäure gefällt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann dann die Titansäure, freilich nicht ganz frei von Tantalsäure, durch Ammoniak gefällt werden.

VI. *Ueber die Wirkung von Bündeln aus Eisendraht beim Oeffnen der galvanischen Kette;*
von Gustav Magnus.

Es ist eine zuerst in England, wie es scheint von Hrn. Bachhoffner und Hrn. Sturgeon ¹⁾ gemachte Beobachtung, daß die Zuckungen, welche man von einer galvanischen Säule oder einem einfachen Plattenpaare bei Anwendung einer Drahtspirale mit einem in ihr befindlichen Eisenkern erhält, außerordentlich verstärkt werden, wenn statt eines massiven Eisenkerns ein Bündel von Drähten angewendet wird. Seitdem sind solche Apparate, die zur Hervorbringung von Zuckungen dienen, schon vielfältig mit Drahtbündeln statt der massiven Eisenmassen ausgeführt worden; allein so viel ich weiß, ist keine genügende Erklärung der stärkeren Wirkung der Drähte bekannt geworden. Ich habe deshalb einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt, welche, wie mir scheint, geeignet sind, denselben zu erklären.

Früher glaubte ich, daß die starke Wirkung der

1) Sturgeon, *Annals of Electricity*, Vol. I p. 481.

Drähte nur darauf beruhe, daß das zum Draht verwendete Eisen ein viel weicheres ist, als das zu Stäben verarbeitete. Allein ich überzeugte mich bald durch die Anwendung von gehärteten Stahldrähten, daß auch diese eine ungleich stärkere Wirkung besitzen, als eine massive Masse des weichsten Eisens. Die Zuckungen, welche gut gehärtete englische Stricknadeln hervorbrachten, wenn sie sich in einer, aus besponnenem Kupferdraht bestehenden Spirale befanden, waren etwa eben so stark als die, welche durch das sechsfache Gewicht eines massiven Eisenstabs von derselben Länge entstanden ¹⁾).

Nachdem ich mich also überzeugt hatte, daß der gehärtete Stahl auf ähnliche Weise inducirend wirkt wie das Eisen, und daß die stärkere Wirkung der Drähte nur auf einer Trennung in der Masse beruhe, verglich ich zunächst die Wirkung von besponnenem und nicht besponnenem Eisendraht, und fand, daß der erstere allerdings stärker, wiewohl nicht auffallend stärker, wirkt als der letztere. Offenbar, weil die Trennung bei den besponnenen Drähten noch vollständiger als bei den nicht besponnenen ist.

Die Verschiedenheit in der Wirkung der Drähte wurde freilich nur durch die Zuckungen bestimmt, welche dieselben hervorbrachten, und diese können gewiß niemals als ein sicheres Maass für die Stärke der Wirkung betrachtet werden. Allein die Unterschiede, um die es sich hier handelt, sind so bedeutend, daß niemals der geringste Zweifel entstehen konnte. Außerdem wurden stets mehrere Spiralen zum Vergleich angewendet, die aus Drähten von verschiedener Länge, aber von derselben Dicke gefertigt und auf Cylinder aus Pappe auf-

- 1) Bei diesen wie bei allen folgenden ähnlichen Versuchen, wo verschiedene Eisenmassen in dem Innern einer Drahtspirale angewendet wurden, befanden sich diese stets in der Mitte der Spirale, wiewohl, nach Hrn. Lenz's Untersuchungen, dies kaum nöthig gewesen wäre.

aufgewickelt waren. Diese Cylinder hatten alle dieselbe Länge, so dafs die verschiedenen Spiralen stets dasselbe Stück der in ihnen enthaltenen Eisenmassen bedeckten. Diese Eisenmassen, sie mochten massiv seyn, oder aus besponnenen oder nicht besponnenen Drahtbündeln bestehen, waren übrigens auch alle von gleicher Länge, und ragten stets um gleich viel aus der Drahtspirale hervor.

Es war für die Erklärung der stärkeren Wirkung der Drähte zunächst nöthig zu wissen, ob dieselbe nur beim Oeffnen der Kette stattfinde, d. h. ob das Phänomen nur ein Inductions-Phänomen sey, oder ob auch, während der galvanische Strom ununterbrochen das Eisen umgiebt, die Wirkung von Drähten stärker sey als von massiven Eisenmassen. Um diefs zu untersuchen, wandte ich zunächst die Spirale allein an, ohne dafs Eisen in ihr enthalten war, und stellte in einiger Entfernung vor ihr eine sehr empfindliche Bussole auf. Hierauf wurde von einer constanten Säule (in der sich ein Cylinder aus gebranntem Thon zwischen Kupfer und Zink befand) der Strom durch diese Spirale geleitet und die Ablenkung der Magnetnadel beobachtet. Alsdann wurden Eisenstäbe von gleicher Länge, aber verschiedenem Durchmesser, und Drahtbündel von gleicher Länge als die Stäbe, aber von verschiedenen Gewichten, die aus demselben, theils besponnenen, theils unbesponnenen Drahte gefertigt waren, in diese Spirale gebracht, und für jeden dieser so gebildeten Elektromagnete die Ablenkung der Magnetnadel bestimmt. Die dritten Potenzen der Ablenkungswinkel gaben alsdann das Verhältnifs der magnetischen Intensität dieser Elektromagnete.

Diese Versuche lehrten, dafs die magnetischen Intensitäten der Drahtbündel und massiven Eisenmassen sich durchaus anders als ihre inducirenden Wirkungen verhalten, dafs also die stärkeren Zuckungen, welche

man von Drahtbündeln erhält, nur durch Induction beim Oeffnen der Kette entstehen.

Ich wollte nun untersuchen, wie die Wirkung der Drähte sich wohl ändern möchte, wenn sie wieder durch einen guten Leiter der Elektricität mit einander verbunden würden, und schmolz ein Bündel unbesponnener Drähte in einen Cylinder von leichtflüssigem (Rose'schen) Metall ein, der dieselbe Länge hatte, als die Drähte.

Die Zuckungen, welche bei Anwendung dieses Cylinders in der Drahtspirale erhalten wurden, waren durchaus nicht stärker, sondern eher schwächer, als die, welche ein einziger Eisenstab von demselben Gewichte als die Drähte hervorbrachte, während das gleiche Gewicht besponnener oder unbesponnener Drähte außerordentlich starke Zuckungen verursachte.

Es schien mir nun zunächst wünschenswerth zu erfahren, ob das leichtflüssige Metall die Wirkung der Drähte dadurch schwäche, daß es einen leitenden Zusammenhang, zwischen ihnen herstellt, oder vielleicht dadurch, daß es dieselben bloß mit einem Leiter der Elektricität umschließt. Ich fertigte deshalb einen hohlen Cylinder von leichtflüssigem Metall, von gleicher Länge mit dem früheren, in den ein Bündel unbesponnener Drähte, von demselben Gewichte als die in dem Cylinder eingeschmolzenen, hineingesteckt werden konnte. Als dieß Bündel, umgeben mit diesem Cylinder, angewendet wurde, wirkte es nicht nur nicht stärker als ein gleiches Gewicht eines einzigen Eisenstabes von derselben Länge, sondern gleichfalls etwas schwächer.

Aber nicht nur durch die Umgebung mit diesem, etwa $\frac{1}{4}$ Zoll dicken, metallenen Cylinder wurde die Wirkung der Drähte so bedeutend vermindert, sondern auch wenn man statt desselben eine dünne gezogene Messingröhre anwandte. Wurde aber eine oder die andere von diesen Umhüllungen der Länge nach aufgeschlitzt, so



trat die Wirkung der Drähte ganz auf dieselbe Weise wieder hervor, wie wenn gar keine Umbüllung vorhanden war.

Um aus diesen Versuchen die starke Wirkung der Drähte zu erklären, muß man sich zunächst erinnern, auf welche Weise Hr. Faraday die vermehrte Wirkung beim Oeffnen der Kette erklärt. Der elektrische Strom nämlich erzeugt, wenn er verschwindet, in jedem neben ihm befindlichen geschlossenen Leiter einen Strom von gleicher Richtung. Befindet sich aber beim Oeffnen der Kette kein geschlossener Leiter neben ihm, so erzeugt der Strom bei seinem Verschwinden diesen Strom von gleicher Richtung in dem Schließungsdrahte selbst. Ist dieser ferner spiralförmig gewunden und befindet sich in ihm eine Eisenmasse, so verschwindet beim Oeffnen der Kette gleichzeitig auch der Magnetismus, welchen dieses Eisen angenommen hatte während die Kette geschlossen war. Das Verschwinden des Magnetismus aber kann man sich vorstellen als ein Verschwinden von elektrischen Strömen. Indem diese verschwinden, erzeugen sie ebenfalls einen Strom von derselben Richtung in dem sie umgebenden Schließungsdraht. Durch diese beiden inducirenden Wirkungen entsteht der starke Funke und die starken Zuckungen, welche man beim Oeffnen der durch einen Elektromagneten geschlossenen Kette beobachtet.

Diese Erklärung, so richtig sie ohne Zweifel ist, ist aber nicht ganz vollständig. Denn da beim Oeffnen des Schließungsdrahts in jedem neben ihm befindlichen geschlossenen Leiter ein Strom erzeugt wird von gleicher Richtung, wie der verschwindende, so entstehen auch in den Querschnitten einer Eisenmasse, die sich in einer Drahtspirale befindet, beim Oeffnen der Kette Ströme von gleicher Richtung, als der in der Spirale vorhandene.

Durch die Erzeugung dieser Ströme wird die Eisen-

masse magnetisch, und zwar in derselben Richtung, als sie es war, so lange die Kette geschlossen gewesen. Es findet also beim Oeffnen der Kette in dieser Eisenmasse nicht nur ein Verschwinden des Magnetismus statt, sondern es wird auch noch Magnetismus erzeugt, und dieser hebt die inducirende Wirkung des verschwindenden Magnetismus auf den Schließungsdraht theilweise auf.

Fände die Erzeugung des Magnetismus beim Oeffnen der Kette mit derselben Stärke und derselben Geschwindigkeit statt, als das Verschwinden des Magnetismus, den das Eisen hat so lange die Kette geschlossen ist, so würden beide Wirkungen sich vollständig aufheben und das Eisen würde gar nicht inducirend wirken. Allein da es inducirend wirkt, so folgt auch, was übrigens wohl ohne dies klar ist, dafs der durch Induction entstehende Magnetismus schwächer ist, als der verschwindende. Es ist auferdem einleuchtend, dafs das Eisen um so stärker inducirend wirkt, je schwächer der entstehende Magnetismus im Verhältnifs zu dem verschwindenden ist. Die Stärke des entstehenden Magnetismus, im Verhältnifs zu dem verschwindenden, wird aber, wenn die Stärke des galvanischen Stroms ungeändert und der Schließungsdraht derselbe bleibt, auch stets dieselbe bleiben, so lange kein Hindernifs für die Bildung der durch Induction in dem Eisen entstehenden elektrischen Ströme vorhanden ist. Ein solches Hindernifs wird aber stattfinden, wenn das in dem Elektromagneten befindliche Eisen aus einem Drahtbündel besteht; denn der Durchschnitt eines solchen Drahtbündels ist kein in sich geschlossener Leiter, der zur Erzeugung eines Stroms unumgänglich nöthig ist. Daher ist der in einem Drahtbündel durch Induction entstehende Magnetismus viel schwächer im Verhältnifs zu dem schon vorhandenen, als der, welcher in einem massiven Eisenkern entsteht, und daher ist die Induction, welche ein Drahtbündel auf den

Schließungsdraht ausübt, viel stärker als die, welche eine massive Eisenmasse hervorbringt.

Hiervon rührt die schwächere Wirkung des massiven Eisens hauptsächlich her. Außerdem aber wird auch die inducirende Wirkung des Schließungsdrahts auf sich selbst bei Anwendung von massiven Eisenmassen vermindert; denn jeder Querschnitt des Eisens bildet einen, neben dem Schließungsdrahte befindlichen geschlossenen Leiter, auf den der Schließungsdraht inducirend wirken kann, und daher wirkt er nicht inducirend auf sich selbst ¹⁾).

Wird statt eines Drahtbündels ein spiralförmig gewundenes Eisenblech angewendet, dessen Querschnitt gleichfalls keinen in sich geschlossenen Leiter bildet, so ist auch in diesem das Entstehen des Magnetismus gehindert; es verhält sich daher wie ein Drahtbündel, und wirkt gleichfalls stärker inducirend, als ein massives Eisen.

Aber selbst wenn das Eisen einen in sich geschlossenen Leiter bildet, wie dieß z. B. der Fall ist, wenn eine eiserne Röhre als Kern des Elektromagneten benutzt wird, so muß dieser Leiter doch, wie es scheint, aus einer ziemlich bedeutenden Masse bestehen, wenn ein Strom durch Induction *ungehindert* in ihm entstehen soll. Hr. Sturgeon ²⁾ hat schon beobachtet, und ich habe es vollkommen bestätigt gefunden, daß die Zuckungen gleichfalls zunehmen, wenn man statt eines massiven eisernen Cylinders ein Rohr von dünnem verzinn-ten Eisenblech, von demselben äußeren Umfange als der massive Cylinder, anwendet. Wird die Blechröhre mit einem Stücke eines Flintenlaufs von gleicher Länge und gleichem Umfange vertauscht, so werden die Zuckungen

1) Faraday's Experimental-Untersuchungen, §. 1092. Diese Annalen, Bd. XXXV S. 430.

2) Sturgeon's *Annals of Electricity*, Vol. I p. 481.

schwächer, und sie nehmen überhaupt ab, wenn die Metallmasse eines solchen hohlen Cylinders zunimmt. Diese Wirkung einer Röhre aus Eisen scheint darauf zu beruhen, daß der Querschnitt derselben keine hinreichende Masse für das Entstehen eines Stromes durch Induction darbietet, und daher einen Widerstand für dieses Entstehen leistet. Dieser Widerstand ist offenbar stärker, wenn die Röhre sehr dünn ist, als wenn sie dicker in Metall ist. Deshalb ist auch der Magnetismus, welcher in der dünnen Röhre durch Induction entsteht, viel geringer im Verhältniß zu dem Magnetismus, den sie hat, während die Kette geschlossen ist, als der, welcher in der dickeren Röhre entsteht, und daher ist die Induction von der dünnen Röhre auf den Schließungsdraht stärker als von der dicken, wenigstens so lange die dünne Röhre noch eine gewisse Metallmasse besitzt.

Ich habe diese Röhren der Länge nach aufgeschlitzt. Hierdurch nehmen die Zuckungen, welche sie hervorbringen, außerordentlich zu, jedoch ist diese Zunahme bei der Röhre aus dünnem Blech viel geringer, als bei der dickeren aus einem Flintenlauf.

Der Querschnitt einer solchen aufgeschlitzten Röhre bildet keinen in sich geschlossenen Leiter; es kann daher auch noch weniger Magnetismus beim Oeffnen der Kette in ihm entstehen, als in der nicht aufgeschlitzten. Deshalb wirkt die aufgeschlitzte stärker inducirend auf den Schließungsdraht. Daß hierbei die dickere Röhre stärker inducirend wirkt, als die dünnere, ist dadurch erklärlich, daß sie mehr Masse hat, als die dünnere, und also auch mehr Magnetismus hatte, während die Kette geschlossen war.

Wesentlich verschieden von den Gründen für die schwächere Wirkung des massiven Eisens, als der Drahtbündel und dünnen Bleche, sind die für die schwachen Wirkungen der Drahtbündel, wenn diese mit einer Hülle von einem nicht magnetischen Metalle umgeben werden.

Alsdann entsteht nämlich bei dem Oeffnen der Kette kein Magnetismus in dem Drahtbündel, der das Verschwinden des schon vorhandenen Magnetismus hindern könnte. Aber der aus diesen Drähten verschwindende Magnetismus wirkt auch nicht inducirend auf den Schließungsdraht, sondern auf die das Drahtbündel umschließende Metallhülle, wenigstens so lange diese einen in sich geschlossenen Leiter bildet.

Allein nicht nur, daß die inducirende Wirkung des Eisens auf den Schließungsdraht aufhört, sondern außerdem ist auch die inducirende Wirkung des Schließungsdrahts auf sich selbst geschwächt, da die Metallhülle einen neben diesem Schließungsdraht befindlichen Leiter bildet, auf den der Strom inducirend wirken kann.

Aus dieser Erklärung ergibt sich gleichfalls, daß der Einfluß der Metallhülle gänzlich aufhört, wenn dieselbe der Länge nach aufgeschlitzt ist, weil alsdann in derselben keine Ströme durch Induction mehr entstehen können.

Schließt man ein Drahtbündel in eine Röhre aus Eisen ein, so hebt auch diese, wie ich gefunden habe, die Wirkung der Drähte auf, so daß die Zuckungen, welche man erhält, wenn eine Röhre aus Eisen allein angewendet wird, durchaus nicht verstärkt werden, wenn in diese Röhre noch ein Drahtbündel eingeführt wird. Diefes ist wenigstens der Fall, wenn die Röhre ziemlich stark in Eisen ist, wie das oben erwähnte Stück des Flintenlaufs. Ist dieselbe aber dünn, aus Eisenblech, so zeigt sich eine, wiewohl sehr geringe, Verstärkung der Zuckungen, wenn ein Drahtbündel in die Röhre eingeführt wird. Diefes beruht ohne Zweifel darauf, daß die Blechröhre so dünn ist, daß sie keinen hinreichenden Leiter für den Strom bildet, welcher durch das Verschwinden des Magnetismus aus dem Drahtbündel durch Induction in ihr erzeugt wird. Deshalb entsteht dieser Strom theilweis auch in dem Schließungsdraht. Daß

dies nicht auch der Fall ist, wenn statt der dünnen Röhre von Eisenblech eine solche von Messingblech angewendet wird, hat offenbar darin seinen Grund, daß das Messing ein ungleich besserer Leiter der Elektrizität ist, als das Eisen. Ich habe, um dies zu bestätigen, eine Röhre aus Neusilber (Argentan) angewendet, das bekanntlich ein außerordentlich schlechter Leiter der Elektrizität ist. Die Stärke des Metalls in dieser Röhre war dieselbe, als in den Röhren aus Messing und Eisenblech. Diese Röhre allein angewendet, brachte eben so wenig eine Verstärkung der Zuckungen hervor, als die Röhre aus Messing. Wurde aber das Drahtbündel mit dieser Umbüllung von Argentan angewendet, so wirkte es gleichfalls, wiewohl sehr schwach, inducirend auf den Schließungsdraht, und brachte eine geringe Verstärkung der Zuckungen hervor. Offenbar war alsdann das Argentan ebenfalls kein hinreichender Leiter für die Erzeugung des Stroms durch Induction. Die Wirkung einer *aufgeschlitzten* eisernen Röhre nimmt, wenn ein Drahtbündel in dieselbe eingebracht wird, bedeutend zu, die aufgeschlitzte Röhre mag dünn oder dick in Eisen seyn.

Die Beobachtung, daß ein Drahtbündel, das in einer Röhre aus Eisen eingeschlossen ist, nicht stärker inducirend auf den Schließungsdraht wirkt, als die Röhre allein, wenigstens wenn diese einige Masse besitzt, lehrt, daß eine massive Eisenmasse eigentlich immer nur durch ihre Peripherie inducirend auf den Schließungsdraht wirkt, und daß der innere Theil des Eisens seine inducirende Wirkung nur auf den äußeren Theil desselben Metalls, nicht aber auf den Schließungsdraht ausübt. Freilich sollte alsdann die Wirkung einer Röhre abnehmen, wenn Eisen in dieselbe eingebracht wird, sey es in massiver Form oder in Form von Drähten. Weil dies, indem es auf die eiserne Röhre inducirend wirkt, in dieser Magnetismus erzeugt, wodurch die Wirkung des verschwindenden Magnetismus des Rohrs abnehmen muß. Eine

solche Abnahme der inducirenden Wirkung scheint allerdings stattzufinden. Denn wenn man in eine Röhre aus Eisenblech eine massive, die Röhre ganz ausfüllende Eisenmasse bringt, so nehmen die Zuckungen allerdings ab, indess ist diese Abnahme kaum merklich; und, was sehr zu beachten ist, die Zuckungen sind alsdann immer noch viel stärker, als von der massiven Eisenmasse allein. Ich glaube, daß man aus diesem Factum den Schluß ziehen darf, daß die elektrischen Ströme, welche in dem Eisen durch Induction gebildet werden und Magnetismus in demselben erzeugen, sich auf andere Weise ausbreiten, und nicht an denselben Stellen entstehen, als die, welche den Magnetismus bedingen, den das Eisen hat, während die Kette geschlossen ist. Alsdann nämlich ist es denkbar, daß die Bildung der ersteren gehindert wird, wenn sich in dem Eisen Trennungen irgend einer Art befinden, selbst solche, die concentrisch sind mit der Richtung des umgebenden Schließungsdrahts, während dieß nicht stattfindet für die letzteren. In diesem Falle aber würde der entstehende Magnetismus sehr schwach seyn im Verhältniß zu dem vorhandenen, und deshalb würde das Eisen stärker inducirend auf den Schließungsdraht wirken. Auf dieser Verschiedenheit der den Magnetismus bedingenden elektrischen Ströme scheint die stärkere Wirkung der Röhren vorzugsweise zu beruhen. Ich wage es indess nicht, auf die Art der Verbreitung dieser Ströme hier weiter einzugehen, da erst fernere Versuche hierüber Aufschluß gewähren müssen.

Aus diesen Versuchen ergeben sich einige Anwendungen für die Construction solcher elektro-magnetischen Maschinen, welche auf der inducirenden Wirkung des Schließungsdrahts einer galvanischen Säule beruhen. Man wird nämlich gut thun, metallene Hülßen zum Aufwickeln des Schließungsdrahts zu vermeiden, oder dieselben, wie es schon zu geschehen pflegt, aufzuschlitzen; außerdem aber Bündel von Eisendraht, und wo möglich von be-

sponnenem Eisendraht, statt der massiven Eisenmassen anzuwenden. Anders verhält es sich mit den Maschinen, welche auf der inducirenden Wirkung von Stahlmagneten beruhen. Bei diesen ist kein galvanischer Strom vorhanden, es kann daher auch nicht beim Verschwinden des Magnetismus aus dem Eisen gleichzeitig Magnetismus in demselben entstehen, und die Wirkung des verschwindenden schwächen. Daher werden hierbei Drahtbündel schwerlich einen Vorzug vor massiven Eisenmassen gewähren. Ich hoffe indeß, daß die Versuche, mit welchen ich in dieser Beziehung beschäftigt bin, mich in den Stand setzen werden, hierüber etwas bestimmtes mitzutheilen.

VII. *Ueber die Erscheinungen der Gährung, Fäulnifs und Verwesung, und ihre Ursachen; von Justus Liebig.*

(Mitgetheilt vom Verfasser.)

In dem Folgenden will ich versuchen einige Grundsätze zu entwickeln, nach denen, von dem gegenwärtigen Standpunkt der organischen Chemie aus betrachtet, die Erscheinungen beurtheilt werden müssen, welche die von selbst erfolgenden, d. h. durch unbekannte Ursachen veranlaßten, Zersetzungen und Veränderungen der organischen Materien begleiten.

Betrachten wir zuvörderst die Elemente der organischen Verbindungen, so weiß man, daß *Kohlenstoff*, *Wasserstoff*, *Stickstoff* und *Sauerstoff* zu einander einen höchst ungleichen Grad von Anziehung besitzen.

Wir wissen, daß bei der Verbrennung eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Körpers zuerst der Wasserstoff, und nur dann der Kohlenstoff

oxydirt wird, wenn der Sauerstoff mehr beträgt, als der Wasserstoff nöthig hatte, um damit Wasser zu bilden.

Lassen wir nicht mehr Sauerstoff zu, als der Quantität entspricht, die sich mit dem Wasserstoff vereinigt, so schlägt sich der Kohlenstoff als Kienrufs nieder.

Wird eine Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff in der Luft oder im Sauerstoff verbrannt, so geht nur der Kohlenstoff eine Verbindung mit ihm ein, der Stickstoff scheidet sich als Gas ab, nur in seltenen Fällen entsteht hierbei eine Oxydationsstufe des Stickstoffs.

Kohlenstoff und *Stickstoff* stehen mithin in ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff viel weiter von einander, als wie *Kohlenstoff* und *Wasserstoff*.

Wenn dem *Kohlenstoff*, unter geeigneten Bedingungen, *Wasserstoff* und *Sauerstoff* gleichzeitig dargeboten werden, so vereinigt sich der *Kohlenstoff* mit dem *Sauerstoff*, es entsteht *ein* oder *mehrere Oxyde des Kohlenstoffs*.

Die Kohle zerlegt das Wasser, wenn beide z. B. in der Glühlitze mit einander in Berührung kommen, auf der einen Seite werden Kohlenoxyd und Kohlen säure gebildet, auf der andern wird Wasserstoffgas in Freiheit gesetzt. (L. Gmelin. Bunsen.)

Wenn in Fällen ähnlicher Art kein freies Wasserstoffgas bemerkbar ist, so *theilt sich* der *Kohlenstoff* in den *Sauerstoff* und *Wasserstoff*, neben Oxyden des Kohlenstoffs entstehen Verbindungen dieses Körpers mit Wasserstoff.

In seiner Verwandtschaft zum *Wasserstoff* wird der *Kohlenstoff* von dem Stickstoff übertroffen. Wird einer Stickstoff- und Kohlenstoffverbindung unter geeigneten Verhältnissen Wasserstoff dargeboten, und ist nicht mehr Wasserstoff vorhanden, als nöthig ist, um mit dem Stickstoff *Ammoniak* zu bilden, so verbindet sich der *Kohlenstoff* nicht mit *Wasserstoff*.

Diesen chemischen Charakter, das ungleiche Stre-

ben also, was sie besitzen, um mehr oder weniger innige Verbindungen unter einander zu bilden, behaupten diese Elemente, gleichgültig in welcher Form sie auch zu einem zusammengesetzten Körper sich vereinigen mögen.

Die genannten vier Elemente vereinigen sich nun mit einander in den mannigfaltigsten Verhältnissen zu zusammengesetzten organischen Atomen.

Das einfachste unorganische Atom enthält zwei, das einfachste organische Atom unter allen Umständen drei Aequivalente, das Cyan z. B. enthält 2 Aeq. Kohlenstoff und 1 Aeq. Stickstoff.

Im Allgemeinen enthalten die organischen Verbindungen eine grössere Anzahl von Atomen oder Aequivalenten in einem zusammengesetzten Atom als die unorganischen; aber auch unter den ersteren finden grosse Verschiedenheiten statt. Ein Atom krystallisirter Traubenzucker, welcher 36 Aeq. an Bestandtheilen enthält, ist ein complexer Atom, verglichen mit der krystallisirten Essigsäure, worin nur 12 Aeq. sich befinden; Amygdalin enthält in 1 At. 90 Aeq., und die Bestandtheile der thierischen Materien übertreffen an Zusammengesetztheit bei weitem die so eben genannten.

Der Charakter einer organischen Verbindung ist abhängig von einer eigenthümlichen Form, in der die Elemente sich vereinigt haben.

Zwei und mehr Elemente oder Aequivalente von Elementen sind darin in der Form von zusammengesetzten Radicalen enthalten; ihre Verschiedenheit bei gleicher oder ungleicher Zusammensetzung ist ausschliesslich abhängig von der Form und Zusammensetzung dieser Radicale. In einem organischen Atom sind mithin zweierlei Arten von Anziehung thätig.

1. *Die Anziehung des aus Kohlenstoff und Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff etc. zusammengesetzten Radicals zu dem Sauer-*

stoff oder den andern einfachen oder zusammengesetzten Radicalen, mit denen es verbunden ist.

2. *Die besonderen höchst ungleichen Grade von Anziehungen, welche die Elemente, der Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, zu einander besitzen.*

Dem Streben der Elemente, sich nach den Graden ihrer Verwandtschaft mit einander zu einfacheren innigern Verbindungen zu ordnen, wirkt die Verwandtschaft des Radicals entgegen.

Durch die überwiegende Verwandtschaft des Radicals wird der Charakter, die Eigenthümlichkeit der Verbindung behauptet, indem in Folge derselben die Bestandtheile in einer bestimmten Ordnung zusammengehalten werden. Die ungleiche Verwandtschaft der Elemente zu einander strebt diese Eigenthümlichkeit zu vernichten.

Mit dem Ausdruck *chemische Differenz* will ich in dem Folgenden, um Wiederholungen zu vermeiden, den Einfluß bezeichnen, den diese speciellen Verwandtschaften auf das Bestehen des organischen Atoms ausüben.

Ein organischer Atom enthält, wie aus dem Vorhergehenden sich von selbst ergibt, in seiner eigenthümlichen Constitution eine Ursache, die seine eigene Vernichtung herbeiführt, sobald das Streben seiner Elemente, sich zu einfacheren Verbindungen je nach ihren speciellen Verwandtschaften zu ordnen, mithin ihre chemische Differenz durch irgend andere Ursachen das Uebergewicht über die Verwandtschaft des Radicals erhält.

Die Veränderungen, welche die organischen Atome durch fremde Ursachen erleiden, in sofern hierdurch eine neue Ordnung ihrer Elemente veranlaßt wird, begreift man im Allgemeinen unter *organischen Metamorphosen*. Sie unterscheiden sich von andern Zersetzungsweisen, in sofern alle Elemente an der Umsetzung Antheil nehmen, kein einzelnes Element mithin abgeschieden wird.

In demselben Verhältniß, als die Anzahl der Atome

der Elemente in einem einzelnen organischen Atom zunimmt, wachsen die speciellen Anziehungen der Elemente, und damit die Leichtigkeit eine Metamorphose zu erleiden, sie wächst mit der Anzahl und Verschiedenheit der Elemente und mit der chemischen Differenz seiner Bestandtheile.

In organischen Atomen, welche nur zwei Elemente enthalten, kann ohne Ausscheidung eines Elementes nur einerlei Art von Metamorphose stattfinden. Entweder treten mehrere einfache Atome derselben Verbindung einer niederen Ordnung zu einem complexen Atom einer höheren Ordnung zusammen (Cyan zu Paracyan), (Kohlenstoff und Wasserstoff zu flüssigen und festen Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung), oder ein complexer Atom zerfällt in einfache Atome einer niederen Ordnung.

In sehr einfach zusammengesetzten Atomen, welche drei Elemente enthalten, ist die Verwandtschaft des Radicals meistens überwiegend über die speciellen Anziehungen, welche die Elemente zu einander haben; diese Verbindungen besitzen einen bestimmten chemischen Charakter, sie sind Säuren oder Basen, oder unfähig eine Verbindung einzugehen (neutral).

Die mehr complexen Atome, in denen die Verwandtschaft des Radicals im Gleichgewicht gehalten wird, durch die speciellen Anziehungen der Bestandtheile, besitzen einen unbestimmten chemischen Charakter, sie sind Säuren gegen starke Basen und Basen gegen starke Säuren.

Die Metamorphosen werden bedingt durch eine Störung des Gleichgewichts in der Anziehung des Radicals zu den Elementen oder Radicalen, mit denen es verbunden ist, in Folge einer Steigerung der chemischen Differenz seiner Elemente.

Diese Störung wird bewirkt:

a) *Durch Aenderung des Cohäsionszustandes, wel-*

che zwei oder mehr seiner Elemente durch den Einfluss der Wärme erfahren.

b) Durch Berührung mit einem dritten Körper, der keine Verbindung hierbei eingeht.

c) Durch Hinzutreten der Elemente des Wassers.

d) Durch gleichzeitiges Zusammentreffen von mehreren dieser Ursachen.

Der Erfolg der durch diese Ursachen herbeigeführten Metamorphosen ist entweder ein Zerfallen eines complexen Atoms in zwei oder mehr zusammengesetzte Atome von gleicher oder ungleicher Zusammensetzung (*Poly-morphose*), oder ein Zusammentreten von zwei oder mehr einfacheren Atomen zu einem einer höheren Ordnung (*Symmorphose*).

Beispiele der Symmorphose sind:

- 1) Das Zusammentret. v. 3 Aeq. Cyan zu 1 Aeq. Paracyan.
- 2) - - - 3 - Cyanwasserstoff zu 1 Aeq. Paracyanwasserstoff.
- 3) - - - 3 - Cyansäure zu 1 Aeq. Cynursäure.
- 4) - - - 3 - gasförmigem Chlorcyan zu 1 Aeq. festem Chlorcyan.
- 5) - - - 3 - Cyan und 1 Aeq. Stickstoff zu 1 Aeq. Mellon.
- 6) - - - 2 - Cyanwasserstoff und 1 Aeq. Cyaneisen zu 1 Aeq. Eisenblausäure.
- 7) - - - 3 - Aldehyd zu 1 Aeq. Metaldehyd.
- 8) Die Verwandlung des Cyansäurehydrats in Cyamelid.
- 9) Die Verwandlung des cyansauren Ammoniaks in Harnstoff etc. etc.

Der Erfolg der Metamorphose eines organischen Atoms durch den Einfluss der Wärme ist bei stickstoff-

freien eine Theilung des Kohlenstoffs in den Wasserstoff und Sauerstoff der Verbindung, es entsteht auf der einen Seite ein Oxyd des Kohlenstoffs und auf der andern eine oder mehrere Verbindungen, welche allen Wasserstoff enthalten.

Essigsäure z. B. zerfällt in Kohlensäure und Aceton, Meconsäure in Kohlensäure und Komen- oder Pyromeconsäure.

Oder es entsteht Wasser und eine Verbindung, welche allen Kohlenstoff enthält.

Apfelsäure zerlegt sich in Wasser und Fumar- oder Equisetsäure; ameisensaures Ammoniak in Wasser und Blausäure.

Bei gleichzeitigem Auftreten von Wasser und Kohlensäure wird Kohle abgeschieden; man erhält in Folge der Umsetzung der Elemente der entstandenen neuen Verbindungen eine große Mannigfaltigkeit von neuen Producten. Diefes ist der Erfolg einer Zersetzungsweise, die man im Allgemeinen mit *trockner Destillation* bezeichnet.

Bei näherer Betrachtung des Vorgangs der trocknen Destillation beobachtet man leicht, daß alle Producte, die hierbei auftreten, welcher Art sie auch seyn mögen, stets in Folge einer und derselben Umsetzungsweise gebildet werden; es ist eine Theilung des Kohlenstoffs in den Wasserstoff und Sauerstoff der Substanz. Die Endresultate dieser Zersetzung sind Kohlensäure und Kohlenoxyd auf der einen, und gasförmige flüssige und feste Kohlenwasserstoffverbindungen auf der andern Seite. Bei einem Ueberschuß von Kohlenstoff bleibt Kohle im Rückstand. Wenn bei trocknen Destillationen Wasser gebildet wird, so entsteht in den meisten Fällen keine Kohlensäure, sondern ein Oxyd einer Kohlenwasserstoffverbindung; bei steigender Temperatur ist es diese Verbindung, welche bei ihrer Zersetzung Kohlensäure unter Rücklassung von Kohle liefert. Alkoholdämpfe durch ein schwach glühendes Rohr getrieben, zerlegen sich in Alde-

dehyd, Wasser, ölbildendes Gas und Sumpfgas. Zucker liefert Wasser und Caramel. Stickstoffhaltige Materialien liefern Oxyde des Kohlenstoffs, oder Oxyde eines Kohlenwasserstoffs auf der einen, Ammoniak und Kohlenwasserstoffverbindungen auf der andern Seite.

Die trockne Destillation ist mithin eine im Innern der Substanz vorgehende Verbrennung von einem Theil ihres Kohlenstoffs oder Wasserstoffs auf Kosten von allem oder von einem Theil ihres Sauerstoffs, in deren Folge sich die übrigen Elemente zu neuen Verbindungen ordnen.

Je größer die Anzahl der Atome ist, welche Bestandtheile des organischen Atoms ausmachen, desto zahlreicher und mannigfaltiger sind die Producte, die hierbei auftreten. Bei der trocknen Destillation des Holzes bildet sich unter andern, als das merkwürdigste Product, der Holzgeist, neben Kohlensäure, Essigsäure und zahllosen Kohlenwasserstoffverbindungen.

Die chemische Natur der Producte, die durch den Einfluß der Wärme auf organische Körper gebildet werden, ist meistens ausschliesslich abhängig von ihrer Fähigkeit, bei einer gewissen Temperatur Gasform anzunehmen, und sich damit jeder weiteren Veränderung zu entziehen. In diesen Fällen wirkt mithin die Wärme gleich einer prädisponirenden Verwandtschaft, und sie müssen von den eigentlichen Metamorphosen gesondert werden, wo diese Ursache nicht mitwirkt.

Bei dem Zerfallen der Essigsäure besitzt der Körper, dessen Bestandtheile sich umsetzen (Essigsäure), und die entstehenden Producte (Kohlensäure und Aceton) einlei Zustand, es ist eine reine Metamorphose.

Es ist klar, daß die Theilung der Elemente durch Störung des Gleichgewichtes der Bestandtheile einer Verbindung nach den nämlichen Gesetzen vor sich gehen muß, wenn die Bestandtheile des Wassers daran Antheil nehmen, oder wenn dem Einfluß der Flüchtigkeit eine

Gränze gesetzt wird, wenn z. B. organische Materien mit Wasser einer höheren Temperatur ausgesetzt werden.

Oxalursäure zersetzt sich bei 100° in *Kleesäure* und *Harnstoff*. *Oxamid* mit Wasser auf 220° erhitzt, assimilirt die Elemente von 2 At. Wasser, auf der einen Seite entstehen in beiden Fällen Oxyde des Kohlenstoffs, welche allen oder den größten Theil des Sauerstoffs, auf der andern eine Stickstoffverbindung, die allen Wasserstoff enthält (Henry). *Asparagin* verwandelt sich bei 150° in *asparaginsaures Ammoniak*.

Durch die Metamorphose der *Harnsäure* verwandelt sie sich beim Hinzutreten der Elemente des Wassers bei 200° ohne Gasentwicklung in *Ammoniak* und eine gelbe, nicht im Wasser lösliche Säure, welche allen Kohlenstoff enthält.

Rohrzucker oder *Stärke* mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandeln sich beide durch Aufnahme von Wasser in *Traubenzucker*.

Die Metamorphose der *Oxalursäure*, des *Oxamids*, ist absolut die nämliche, wie die der *Stärke*; der einzige Unterschied zwischen beiden ist dadurch gegeben, daß wir die Form zu kennen glauben, welche das Wasser annimmt, wenn es sich dem *Oxamid* assimilirt, während wir die Form nicht kennen, in welche es tritt, wenn es sich mit der *Stärke* verbindet; daß mithin die ersteren in zwei Verbindungen einer anderen Ordnung zerlegt und wieder zusammengesetzt werden können, während uns dieß beim Zucker nicht gelingt.

Die Störung des Gleichgewichts, die Erhöhung der chemischen Differenz der Elemente durch die erhöhte Temperatur, bei Gegenwart von Wasser, dessen Elemente an der Umsetzung der Atome Antheil nehmen, bewirkt in den angegebenen Fällen eine Metamorphose (*Oxamid*, *Oxalursäure*) oder eine Symmorphose (*Stärke* und *Zucker*).

Die *erhöhte Temperatur* kann in allen diesen Fäl-

len, durch Berührung mit andern Körpern, durch *chemische Verwandtschaften* ersetzt werden, gleichgültig, ob die hierzu dienenden Körper eine Verbindung mit dem neuen Product oder mit einem seiner Bestandtheile einzugehen vermögen oder nicht.

Rohrzucker verwandelt sich, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur in *Traubenzucker*.

100 Th. *Stärke* mit 600 Th. Wasser und 10 Th. Schwefelsäure verwandeln sich bei 102° (beim Sieden der Mischung) in 7 Stunden in Traubenzucker, bei 120° geht die nämliche Metamorphose in einigen Minuten, und bei 109° geht sie in drei Stunden vor sich, wenn, anstatt 10 Th. Schwefelsäure, nur 1 Th. genommen wird.

Meconsäure in Berührung mit heißer Salzsäure zerfällt augenblicklich in *Komensäure* und *Kohlensäure*; *Alloxan* in *Kleesäure*, *Alloxantin* und *Oxalsäure*; *Salicin* mit verdünnter Schwefelsäure in *Saliretin* und *Traubenzucker*; *Phloridzin* in *Phloretin* und denselben Körper; *Asparagin* mit Säuren in *asparaginsäures*, Oxamid in *oxalsäures Ammoniak*.

Die Metamorphosen des Oxamids und Asparagins durch Säuren erklärt man gewöhnlich als bedingt durch eine Prädisposition der Säure zum Ammoniak; allein ¹⁰⁰⁰ Kleesäure bewirkt sie ebenfalls, und salpetersaurer Kalk bewirkt sie nicht, obwohl in dem letzteren Fall zwei Verwandtschaften, die der Salpetersäure zum Ammoniak und die der Oxalsäure zum Kalk, in Thätigkeit gesetzt werden.

Durch prädisponirende Verwandtschaft, durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien und andern Körpern wird das Gleichgewicht zwischen den Anziehungen der Elemente einer organischen Verbindung unter allen Umständen gestört; es bilden sich durch Umsetzung der Elemente neue Producte, deren chemische Eigenschaften

entgegengesetzt sind den Eigenschaften des einwirkenden Körpers, und die mithin seiner Wirkung eine Gränze setzen, indem sie sich mit ihm verbinden.

Starke Säuren veranlassen die Bildung von Wasser oder eines basischen Körpers; starke Basen zwingen gewissermaßen die Elemente zu einer Säure zusammenzutreten, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers Antheil nehmen.

Diese Art von Zersetzungen sind vollkommen denen ähnlich, welche die unorganischen Verbindungen durch dieselben Ursachen erleiden.

Es findet kein anderer Unterschied statt, als daß bei organischen Verbindungen die Anzahl der Producte, die hierbei gebildet werden können, und die Leichtigkeit eine Metamorphose zu erleiden, in demselben Grade zunehmen, als die Anzahl der Atome der Elemente in einem organischen Atom, und die chemische Differenz seiner Bestandtheile größer ist.

Bei unorganischen Atomen oder bei einfach zusammengesetzten organischen (Kleesäure und Schwefelsäure) ist die Zersetzung an eine bestimmte Bedingung geknüpft; allein bei complexen organischen Atomen ändern sich die Producte mit der Verschiedenheit, der Concentration des einwirkenden Körpers und mit der Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich geht.

An der Mannigfaltigkeit der Umsetzungen und Zersetzungsproducte kann am sichersten die complexe Zusammensetzung eines organischen Atoms beurtheilt werden, da alle in der unorganischen Chemie geltenden Anhaltspunkte, die Menge der Substanz z. B. die sich mit 1 Aeq. Basis verbindet, ihre Bedeutung völlig verlieren. Das Atomgewicht des Alloxans ist völlig unbekannt, und die Zweifel über die wahre Formel des Zuckers können nach den bekannten Regeln nicht gelöst werden.

Es ist klar, daß mit der Zunahme des Sauerstoffs in einem organischen Atom die Leichtigkeit seiner Zer-

legung wächst, eben weil mit der Masse des Sauerstoffs seine Verwandtschaft zu den Elementen zunimmt, welche das Radical bilden; in dem nämlichen Verhältniß muß natürlich seine Zersetzbarkeit mit der Menge des Sauerstoffs abnehmen (Ammelin, Melamin, Talgsäure etc.).

Die Kraft, mit welcher die Bestandtheile eines Körpers zu einer Verbindung von bestimmten Eigenschaften zusammengehalten werden, ist unter den bekannten Verbindungen unendlich verschieden. Es giebt Verbindungen, welche durch die stärksten Verwandtschaften nicht überwunden werden können, es giebt andere, welche sich durch die schwächsten Störungen des Gleichwichts in den Anziehungen ihrer Bestandtheile zerlegen, wo die unmerklichsten Temperaturunterschiede, die kleinste Störung des Elektricitätszustandes ein Zerfallen bewirken. In der Natur ist aber ein ewiger Wechsel der Temperatur an und für sich gegeben, und jede Berührung zweier differenten Körper bewirkt, da eine absolute Indifferenz in der Anziehung zwischen verschiedenartigen chemischen Verbindungen nicht denkbar ist, eine Störung der Affinität, und da zwei Körper nicht gepreßt, geschlagen, gerieben oder nur berührt werden können, ohne den Elektricitätszustand zu ändern, so sind dieß hinreichende Störungen der Affinität bei Verbindungen, in welchen die Verwandtschaft der Bestandtheile unendlich klein ist.

Das *zweite Oxyd des Wassers*, die höchste *Schwefelungsstufe des Wasserstoffs*, die *Nitroschwefelsäure* und mehrere andere Körper gehören zu dieser Klasse von Verbindungen; sie zerlegen sich nach und nach unabwendbar von selbst durch die kleinsten Temperaturwechsel, und diese nach und nach vorgehende Zersetzung wird zu einer augenblicklichen, durch Berührung mit fein zertheilter Kohle, Platin und zahllosen andern festen Körpern, ohne daß diese hierbei eine Veränderung erleiden.

Man hat zur Erklärung dieser Zersetzungsweisen eine besondere Ursache gesucht; allein mit Unrecht. Wenn

man nicht annehmen will, daß Reibung oder Stofs die katalytische Kraft in dem *knallsauren Silberoxyd*, - *Quecksilberoxydul*, in dem Berthollet'schen *Knallsilber*, daß sie bei dem *Chloroxyd* oder der *chlorigen Säure* die Wärme der Hand, oder eine etwas höhere Temperatur hervorruft, so kann diese Kraft ebenfalls bei der Zersetzung des *Wasserstoffschwefels* oder *Wasserstoffsulperoxyds* nicht thätig seyn, der Unterschied liegt lediglich darin, daß die Zersetzung in dem einen Fall in einem *festen Körper*, in dem andern in einem *Gase*, und in den Fällen, wo man die neue Ursache voraussetzt, in einer *Flüssigkeit* vor sich geht.

Ich habe in dem Vorhergehenden die Ursachen angedeutet, welche die Metamorphosen der organischen Atome bedingen, und die Regeln berührt, nach denen die Umsetzungen der Elemente in allen denjenigen Fällen erfolgen, welche von den gewöhnlichen chemischen Zersetzungen abweichen.

Ich will nun jetzt die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf eine bis jetzt nicht beachtete Ursache lenken, durch deren Wirkung die Metamorphosen und Zersetzungserscheinungen hervorgerufen werden, die man im Allgemeinen mit *Verwesung*, *Fäulniß*, *Gährung* und *Vermoderung* bezeichnet.

Diese Ursache ist die Fähigkeit, welche ein in Zersetzung oder Verbindung, d. h. in einer chemischen Action begriffener Körper besitzt, in einem andern ihn berührenden Körper dieselbe Thätigkeit hervorzurufen oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt.

Diese Wirkungsweise läßt sich am besten durch einen brennenden Körper (einen in Action begriffenen) versinnlichen, mit welchem wir in andern Körpern, indem wir sie den brennenden nähern, dieselbe Thätigkeit hervorrufen.

Die Fähigkeit eines in Zersetzung oder Verbindung

begriffenen Körpers in einem andern Affinitäten hervor-
zurufen, die vorher nicht vorhanden waren, oder die
Verwandtschaft seiner Elemente in dem Grade zu stei-
gern, daß sie Verbindungen eingehen, die sie vorher
nicht eingingen, ist ein eigenthümliches Vermögen, eine
besondere Aeußerung der Affinität, wirkend gleich ei-
ner eigenthümlichen Kraft. Bei dem brennenden Kör-
per ist diese Ursache die erhöhte Temperatur.

Die Allgemeinheit dieser Ursache liefse sich mit zahl-
losen Erfahrungen belegen; es wird genügen, wenn ich
einige davon hier anführe.

Platin z. B. besitzt nicht die Fähigkeit, die Salpe-
tersäure zu zerlegen und sich darin zu lösen. Mit *Sil-
ber* legirtes Platin löst sich mit Leichtigkeit in Salpeter-
säure. Die Fähigkeit, welche das Silber besitzt, über-
trägt sich auf das Platin, dem sie für sich abgeht; beide
Metalle nehmen Sauerstoff auf, indem sie die Salpeter-
säure zerlegen.

Manganhyperoxyd, *Silberoxyd*, *Bleioxyd* und an-
dere Oxyde zerlegen das Wasserstoffhyperoxyd; aber
diese Oxyde erfahren für sich die nämliche Zersetzung,
mit dem Sauerstoff des *Wasserstoffoxyds* entwickelt sich
aller Sauerstoff des Silberoxyds, die Hälfte des Sauer-
stoffs des Bleioxyds und bei Gegenwart einer Säure die
Hälfte des Sauerstoffs des Manganhyperoxyds, und bei
diesen Körpern geht die Zersetzung in verdünnten Flüssig-
keiten ohne die merklichste Temperaturerhöhung vor sich.

Stickgas kann im Sauerstoffgas nicht zum Verbren-
nen gebracht werden; mit Wasserstoffgas gemengt und
in der Luft oder im Sauerstoffgas angezündet, verbrennt
der Wasserstoff zu Wasser, der *Stickstoff* zu *Salpe-
tersäure*.

Das Wasser wird bei Gegenwart von Schwefelsäure
nicht durch Kupfer zerlegt, nur schwierig und bei An-
wendung von Wärme durch das Nickel, mit Leichtig-
keit durch Zink. *Neusilber*, die bekannte Legirung die-

ser drei Metalle, löst sich mit Leichtigkeit unter Wasserstoffgasentwicklung in verdünnter Schwefelsäure. Das Zink ertheilt hier dem Kupfer eine Fähigkeit, die es für sich selbst nicht besafs.

Die merkwürdigste Beobachtung in Beziehung auf organische Verbindungen ist von Th. de Saussure gemacht worden. In seiner Abhandlung ¹⁾ über den Einfluß gährender Materien auf ein Gemenge von Knallluft hat derselbe den Vorgang der Gährung bei weitem mehr aufgeklärt, als es durch alle vor ihm angestellte Untersuchungen geschehen ist.

Mit Wasser durchdrungene *Dammerde*, *Ackererde*, *Holzfasern* (*Baumwolle*), *Seide*, *Saamen* nehmen unter bestimmten Bedingungen Sauerstoff auf, indem sie Kohlensäure abgeben; dieß ist eine bekannte Erfahrung.

Werden aber unter den nämlichen Bedingungen dieselben Materien in eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoffgas gebracht, so verschwindet mit dem Sauerstoffgas gleichzeitig Wasserstoffgas, beide vereinigen sich zu Wasser. Die Veränderung, welche die organische Substanz erleidet, theilt sich dem Wasserstoff mit.

Die angeführten Erfahrungen reichen hin, um die Existenz dieser eigenthümlichen Wirkungsweise darzu-
thun, ich habe noch Gelegenheit im Verfolg dieses Gegenstandes Beispiele anderer Art zu erwähnen, welche genügen, um jeden Zweifel zu verbannen.

Ehe ich auf eine nähere Entwicklung eingehe, ist es nöthig einige bestimmtere Begriffe über das Wesen der oben bezeichneten Erscheinungen festzusetzen.

Unter *Verwesung* (*Eremacausie*, von ἡρέμα, allmählig, und καῖσις, Verbrennen) begreift man im Allgemeinen die Veränderungen, welche organische Materien bei gewöhnlicher oder in einer die gewöhnliche etwas übersteigenden Temperatur erfahren. Diese Veränderungen finden nur statt in befeuchtetem Zustande, sie hören bei

1) *Biblioth. univ. de Genève*, Febr. 1838, p. 380.

dem Gefrierpunkte des Wassers auf, sie stellen sich bei Abschlufs des Sauerstoffs nicht ein.

Wird bei einem in Verwesung begriffenen Körper der Zutritt der Luft durch Wasser abgeschlossen, so geht er in *Fäulniß* über.

Die Verwesung ist eine Verbrennung in niederer Temperatur, in welcher die Elemente der Substanz, je nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff, ungleichen Antheil nehmen.

Die *Fäulniß* ist eine Verwesung, in welcher der Sauerstoff der Atmosphäre keinen Antheil nimmt, es ist eine Verbrennung von einem oder mehreren Elementen der Substanz, auf Kosten des in der Materie selbst enthaltenen Sauerstoffs, oder des Sauerstoffs des Wassers, oder auf Kosten beider zugleich.

Bei gehindertem Zutritt des Sauerstoffs und bei Mangel von Wasser tritt Fäulniß und Verwesung gleichzeitig ein; diesen Zersetzungsproceß nennt man *Vermoderung* (Aposepsie).

Mit *Gährung* (Fermentatio) bezeichnet man die Fäulniß von vegetabilischen Substanzen, welche bei diesem Zersetzungsproceß keinen, oder keinen unangenehmen Geruch verbreiten.

Nach dem bekannten Verhalten der Elemente organischer Körper muß als Grundsatz angenommen werden, daß in einem aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten verwesenden Körper ein Theil oder aller Wasserstoff sich, als der verbrennlichste Bestandtheil, zuerst und ausschließlich mit dem einwirkenden Sauerstoff verbindet und damit Wasser bildet; der Sauerstoff der Substanz bleibt mit den übrigen Elementen entweder zu einem oder mehreren an Wasserstoff ärmeren Oxyden vereinigt, oder er verbindet sich mit einem Theil des Kohlenstoffs der Materie zu Kohlensäure, die sich von den übrigen Elementen trennt.

Der Kohlenstoff der Substanz geht allein und direct

nicht eher eine Verbindung mit dem einwirkenden Sauerstoff ein, als bis aller damit verbundene Wasserstoff in Wasser verwandelt ist.

Eine Substitution des Wasserstoffs durch ein Aequivalent Sauerstoff findet in der Verwesung nicht statt.

Wird bei dem Acte der Verwesung mehr Sauerstoff aufgenommen, als der Menge des in Wasser verwandelten Wasserstoffs entspricht, so ist ein wasserstoffärmeres Oxyd entstanden, was die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff aufzunehmen und eine höhere Oxydationsstufe zu bilden.

Diese Regeln sind abgeleitet von den zwei Verwesungsprocessen, welche ausschliesslich studirt und bekannt sind; von der Essigsäurebildung aus Alkohol und der Humusbildung aus verwesenden Vegetabilien. Es bedarf, wie sich von selbst versteht, weiterer Erfahrungen, um sie zu berichtigen und zu erweitern.

In der Verwesung des Alkohols werden durch den einwirkenden Sauerstoff zwei Aequivalente Wasserstoff hinweggenommen und in Wasser verwandelt, es bleibt ein an Wasserstoff ärmeres Oxyd, der *Aldehyd*, welcher allen Sauerstoff des Alkohols enthält.

Bei weiterer Einwirkung des Sauerstoffs nimmt der *Aldehyd* zwei Aequivalente Sauerstoff auf und verwandelt sich in Essigsäure. Eine Substitution nach Art, wie sie der Wasserstoff durch *Chlor*, *Jod* und *Brom* durch Körper erfährt, von denen Dumas es wahrscheinlich gemacht hat, dass sie nach ähnlichen Regeln, wie bei den isomorphen Substanzen, vor sich geht, findet demnach in der Essigbildung nicht statt.

In der Verwesung des Holzes wird für jedes Volumen des aufgenommenen Sauerstoffs 1 Vol. Kohlensäure abgeschieden.

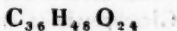
Wäre die Kohlensäurebildung in diesem Proceß eine Folge der directen Oxydation des Kohlenstoffs, so müßte eine Materie zurückbleiben, von grösserem Wasserstoff-

und geringerem Kohlenstoffgehalt. Diefs ist nicht der Fall.

Es bleibt eine Substanz zurück, welche die Elemente des Wassers und mehr Kohlenstoff enthält, als der Körper, aus dem sie sich gebildet hat.

Es ist demnach gewifs, dafs der aufgenommene Sauerstoff an den Wasserstoff getreten ist, während die Kohlensäure von der Holzfaser herrührt.

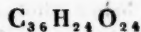
Drückt man die Zusammensetzung des Holzes durch die Formel



aus, so werden bei seiner Verwesung 24 At. Wasserstoff hinweggenommen



die sich mit 12 At. Sauerstoff zu Wasser verbinden. Von den Elementen, welche übrig bleiben



trennen sich 6 At. Kohlensäure



es bleibt *Humus*, *Ulm*, eine an Kohlenstoff reichere Verbindung



welche Wasserstoff und Sauerstoff nicht in der Form von Wasser enthält, und die mithin fähig ist weiter zu verwesen, d. h. durch Sauerstoff weitere Veränderungen zu erfahren. Denkt man sich allen Wasserstoff hinweggenommen und allen Sauerstoff in der Form von Kohlensäure von dem Holz getrennt, so bleiben zwei Drittel von dem Kohlenstoff der Substanz in mehr oder weniger fein zertheiltem Zustande.

Das erste Product dieser Verwesung ist *Humus*, das letztere der *Moder*. Der Moder ist Kohle, welche, in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser, den Hauptbestandtheil des *Torfs* und der *Braunkohle* ausmacht ²⁾.

1) Der von Hrn. Malaguti analysirte, aus dem Zucker durch Behandlung mit Säuren erhaltene Körper (*acide ulmique, ulmine*), enthält die in dieser Formel aufgeführten Verhältnisse an Elementen plus 3 At. Wasser.

2) Die Braunkohle von *Salzhäusen*, *Nauheim* und *Laubach*, welche

Reiner Moder, so wie er in dem Torf und der Braunkohle enthalten ist, hat eben so wenig Einfluß auf die Ernährung und das Wachsthum der Pflanzen, als wie fein zertheilte Holzkohle oder Kienruß; denn er ist ausschließlich bedingt durch die bei der Verwesung des Holzes und des Humus erzeugte Kohlensäure. Jede Beurtheilung der Güte des Bodens aus der Menge der in Kali löslichen Materien wird damit unzuverlässig und ungenau.

Die *Fäulniss* entsteht in Folge einer Störung des Gleichgewichts in den Anziehungen der Elemente eines complexen organischen Atoms.

Das Endresultat dieser Umsetzung ist eine neue Ordnung der Elemente, welche ausschließlich abhängig ist von der besonderen Verwandtschaft, die sie zu einander haben, indem keine Art von Prädisposition auf sie einwirkt; sie erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, dessen Elemente meistens Antheil an dieser Umsetzung nehmen.

In dieser Beziehung sind die Producte der Fäulniss absolut ähnlich den Producten, die sich durch den Einfluß der Wärme auf organische Materien bilden.

Der einzige Unterschied zwischen der trocknen Destillation und der Fäulniss beruht darauf, daß der Einfluß, den die Flüchtigkeit oder Feuerbeständigkeit der Producte auf ihre Bildung ausübt, bei der Fäulniss hinwegfällt, so daß mithin beide nur in denjenigen Fällen vollkommen mit einander vergleichbar sind, wo aller Kohlenstoff Antheil an der Metamorphose nimmt. Man könnte die Fäulniss eine trockne Destillation nennen, welche im Wasser und in einer die gewöhnliche um etwas übersteigenden Temperatur vor sich geht, wenn der Ausdruck trockne Destillation dem Begriff einer Metamorphose substituiert wird.

frei ist von bituminösen Bestandtheilen, enthält Sauerstoff und Wasserstoff in dem nämlichen Verhältniß wie im Wasser.

Traubenzucker und Essigsäurehydrat haben einerlei Zusammensetzung.

Der Zucker zerlegt sich bei seiner Fäulniß in Kohlensäure und Alkohol. Die Kohlensäure enthält $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoff, der Alkohol allen Wasserstoff des Zuckers.

Die Essigsäure zerfällt in ihrer Metamorphose durch Wärme in Kohlensäure und Aceton. Die Kohlensäure enthält $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoff, das Aceton allen Wasserstoff der Essigsäure.

Ein in Verwesung begriffener Körper fault, wenn die Luft abgeschlossen wird, ein in Fäulniß begriffener nimmt an der Luft Sauerstoff auf, er verwest.

Alle antiseptischen Materien verhindern die Verwesung, alle die Verwesung aufhebende Substanzen (Sublimat, Holzkohle) verhindern die Fäulniß.

Feuchte vegetabilische Materien verwesen an der Luft, sie nehmen Sauerstoff auf, der sich mit ihrem Wasserstoff verbindet, der Sauerstoff der Substanz vereinigt sich mit einem Theil ihres Kohlenstoffs zu Kohlensäure, die sich als Gas entbindet.

In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas hört die Verwesung dieser Materien auf, sie gehen in Fäulniß über, eben so wie in der Luft entwickeln sie Kohlensäure. Es ist evident, daß der Sauerstoff dieser Kohlensäure von der Substanz und nicht von der Atmosphäre hergenommen wird (Saussure).

Pflanzenfaser, welche unter Wasser fault (auf dem Boden von Sümpfen), entwickelt Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas. 1 At. Holz und 3 At. Wasser enthalten die Elemente von 6 At. Kohlensäure und 6 At. Sumpfgas.

Speisen und andere Stoffe in einem hermetisch geschlossenen Gefäße zur Siedhitze des Wassers erwärmt, lassen sich unverändert aufbewahren. Der Sauerstoff der eingeschlossenen Luft, als Bedinger der Verwesung

und in Folge derselben der Fäulnis, geht eine Verbindung in einer Temperatur ein, in welcher keine Fäulnis stattfinden kann. Wird das Gefäß geöffnet, so fängt bei Luftzutritt die Verwesung und Fäulnis wieder an.

Die meisten Braunkohlenarten und Torf, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß wie im Wasser enthalten, sind unzweifelhaft entstanden in Folge der Vermoderung der Holzfaser; durch *Verwesung* trennte sich aller oder ein Theil des Wasserstoffs, durch *Fäulnis* der Sauerstoff derselben von den Elementen des Holzes. Denkt man sich die letztere Metamorphose in einer etwas höheren Temperatur und unter einem hohen Drucke vor sich gehend, so müßten auf der einen Seite ungeheure Massen von Kohlensäure und auf der andern Ablagerungen von Kohlenstoff entstehen, die einen Theil des Wasserstoffs der Substanz enthalten; die *Steinkohlen* und manche Arten von Braunkohlen sind diese Ueberreste der Metamorphose des Holzes, eine Beziehung zwischen ihrer Zusammensetzung und der des Holzes kann jetzt mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Nach der Analyse von Richardson und Regnault wird die Zusammensetzung der brennbaren Materie der Splintkohle von Newcastle und Cannelkohle von Lancashire durch die Formel $C_{24}H_{26}O$ oder durch $C_{24}H_{24} + H_2O$ ausgedrückt. Diefs ist aber die Zusammensetzung des Ulmins, von dem sich die Elemente von 6 At. Kohlensäure getrennt haben.

Die Backkohle von Caresfield bei Newcastle ist aus Cannelkohle entstanden, indem sich von den Elementen derselben die Bestandtheile von 4 At. Kohlenstoff und 8 At. Wasserstoff abgeschieden haben.

Diese Entwicklungen sind, wie sich von selbst versteht, nur als Vermuthungen zu betrachten, die sich von den angenommenen nur in sofern unterscheiden, als sie eine Basis haben. Jedenfalls ist es eine merkwürdige

Erscheinung, daß die sogenannten bösen Wetter in Braunkohlengruben nicht aus entzündlichen Gasen, sondern aus Kohlensäure bestehen, und daß alle Braunkohlenlager, von dem Vogelsberg durch die Wetterau längs dem Taunus bis nach der Eifel hin, ohne Ausnahme von Kohlensäurequellen begleitet sind, aus denen sich die zahlreichen Sauerlinge dieser Gegenden an allen Orten bilden, wo Quellen von süßem Wasser zu Tage kommen ¹⁾).

In animalischen Materien geht die Metamorphose der Fäulnifs leichter von statten, als in vegetabilischen, theils weil die chemische Differenz ihrer Bestandtheile gröfser ist, theils weil sie die Atome der vegetabilischen an Zusammengesetztheit bei weitem übertreffen.

Die gröfsere chemische Differenz liegt in der Verwandtschaft des Kohlenstoffs oder des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs zum Sauerstoff einerseits und der einseitigen Verwandtschaft, welche der Stickstoff zum Wasserstoff besitzt.

Alle stickstoffhaltige Materien, in denen die Mannigfaltigkeit und Leichtigkeit der Veränderungen, die sie durch die Einwirkung chemischer Agentien erfahren, eine auffallende Zusammengesetztheit erkennen läfst, oder in welcher die chemische Differenz ihrer Elemente überwiegend grofs ist, erleiden, wenn ihnen die Bestandtheile

- 1) Ueber die Bildung der Sauerlinge aus Kohlensäure hat man in diesen Gegenden sehr bestimmte und interessante Beobachtungen gemacht. In der Nähe von Salzhausen befand sich vor einigen Jahren ein vortrefflicher Sauerling, welcher von der ganzen Umgegend in Gebrauch genommen war; bei dem Fassen der Quelle wurden die Seitenöffnungen, aus der sich das kohlensaure Gas in Strömen entwickelte, zugemauert, und man hatte von dem Augenblicke an süßes Quellwasser. Bei dem Ausräumen des Mineralbrunnens bei Friedberg beobachtete Hr. Salineninspector Wilhelmi, daß die Kohlensäure von der Seite aus Kanälen ausströmte; die Quelle, welche von unten kam, war süßes Wasser. Die nämliche Erfahrung wurde von Hrn. Oberbergrath Schapper bei dem Ausräumen des berühmten Fachinger Brunnens gemacht.

des Wassers dargeboten werden, die Metamorphose der Fäulnifs bei gewöhnlicher Temperatur.

Das einfachste Beispiel des letzteren bieten das *Cyan*, die *Blausäure* und die *Cyansäure* dar, wenn sie mit Wasser in Berührung gebracht werden.

Ameisensäure und Ammoniak sind die Producte der Fäulnifs der *Blausäure*.

Kleesäure und Ammoniak sind die Producte der Fäulnifs des *Cyans*.

Kohlensäure und Ammoniak sind die Producte der Fäulnifs des *Cyansäurehydrats*.

Cyansäures Ammoniak, blausäures Ammoniak, die sich gleichzeitig mit den angegebenen bilden, sind die Producte von gewöhnlichen chemischen Zersetzungen. *Harnstoff* und *Paracyanwasserstoff* und *Paracyansäure* sind Producte einer Symmorphose.

Das Ammoniak, was sich in diesen Metamorphosen bildet, entspricht dem Aceton oder dem Alkohol, bei der Metamorphose der Essigsäure oder der Fäulnifs des Zuckers, auf der einen Seite entstanden Oxyde des Kohlenstoffs oder das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs, auf der andern eine Stickstoffverbindung, welche allen oder den übrigen Wasserstoff enthält.

Von einer Prädisposition, wie bei gewöhnlichen Zersetzungen, kann hierbei keine Rede seyn, es ist eine Spaltung in zwei zusammengesetzte Atome, die mit einander vereinigt bleiben.

Die Bildung des Harnstoffs aus den Elementen des cyansäuren Ammoniaks muß nach ähnlichen Grundsätzen erklärt werden.

Er muß entstehen in Folge einer Theilung der Bestandtheile seines Radicals, des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den Wasserstoff und Sauerstoff, und offenbar hat Hr. Dumas den chemischen Charakter des Harnstoffs am richtigsten aufgefaßt, in sofern er ihn durch eine Formel ausdrückt, in der der Kohlenstoff mit allem

Sauer-

Sauerstoff und der Stickstoff mit allem Wasserstoff verbunden gedacht wird.

Den nämlichen Grundsätzen nach muß die Umsetzung des Cyansäurehydrats in Cyamelid betrachtet werden.

Harnstoff und *Cyamelid* unterscheiden sich von dem *doppeltkohlensäuren* und *kleesäuren Ammoniak* nur dadurch, daß die letzteren *Salze* also Verbindungen sind, in denen sich die Bestandtheile ersetzen lassen durch Metalloxyde und Säuren, während wir keine Wege kennen, um das Amid durch eine analoge Verbindung, oder das Radical durch ein anderes Radical abzuschneiden und zu ersetzen; eben weil Harnstoff und Cyamelid keine *Salze*, sondern Verbindungen von Radicalen sind.

Viele stickstoffhaltige Materien, welche Bestandtheile von Thieren und Pflanzen ausmachen, erleiden von dem Augenblick an, wo sie aufhören dem lebenden Organismus anzugehören, wo sie mit Wasser und Luft zusammengebracht werden, eine fortschreitende Veränderung; sie gehen von selbst in Verwesung, in Fäulniß über. Blut und Pflanzensäfte können nicht mit Luft zusammengebracht werden, ohne daß sich ihre Beschaffenheit ändert; es wird Sauerstoff absorhirt, es beginnt Verwesung und in Folge derselben Fäulniß.

Die Fäulniß dieser Materien zerfällt in mehrere Perioden; die Verbindungen, welche im Anfang gebildet wurden, verschwinden gegen das Ende der Metamorphose; Kohlensäure, Ammoniak, Wasser und ein dem Humus ähnlicher Körper sind die letzten Producte derselben.

Stickstofffreie, organische Verbindungen gehen, bis auf wenige Ausnahmen, im Zustande der Reinheit, von selbst nicht in Fäulniß über; diese Metamorphose stellt sich nur dann ein, wenn sie mit in Fäulniß begriffenen, in der Regel also mit stickstoffhaltigen Substanzen in Berührung gebracht werden. *Faulendes Muskelfleisch, Urin, Hausenblase, Osmazom, Eiweiß, Käse, Gliadin,*

Kleber, Legumin, Blut bringen, in Zuckerwasser gebracht, die Fäulniß des Zuckers (Gährung) hervor.

Im vorzüglichsten Grade besitzt diese Eigenschaft ein Körper, dem man gerade deshalb den Namen *Ferment* gegeben hat. Man betrachtet das Ferment als eine chemische Verbindung, welche durch ihren Contact mit Zuckerwasser eine Zersetzung hervorruft.

Man verglich seine Wirkungsweise mit der des Silbers und Platins auf Wasserstoffhyperoxyd, welche beide, indem sie Zersetzung bewirken, nicht die geringste Veränderung erleiden; allein diese Ansicht ist bei genauer Betrachtung nur ein Ausdruck der Erscheinung, sie giebt keinen Aufschluß über die Ursache, durch die sie bewirkt wird.

Das sogenannte *Ferment* entsteht in Folge einer Metamorphose, welche in zuckerhaltigen Pflanzensäften bei Zutritt der Luft beginnt, und bei Abschluß derselben ohne Unterbrechung bis zu einem gewissen Punkte fortfährt; in dem Ferment findet sich aller Stickstoff der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzensäfte wieder, die man als *Pflanzeneiweiß, Kleber, Pflanzenleim* kennt. Es entsteht mithin in Folge einer Veränderung, die in diesen Materien vor sich geht; es besitzt in den meisten Fällen einerlei Beschaffenheit.

Wenn man die zahllosen wichtigen Beobachtungen, welche von Thénard, Colin und Anderen über diesen Körper gemacht worden sind, zusammenfaßt, so ergibt sich, daß es eine äußerst leicht veränderliche Materie ist, die in einer ununterbrochen fortschreitenden Metamorphose, Fäulniß, Verwesung oder Gährung, oder wie man sie nennen will, begriffen ist.

Ich werde versuchen diesen Beobachtungen eine bestimmte Bedeutung zu unterlegen; es wird sich daraus von selbst ergeben, daß das Ferment kein eigenthümlicher Erreger ist, sondern Fäulniß und Gährung nur in

Folge der Veränderung hervorbringt, die es selbst erleidet.

Das Ferment ist ein in Fäulnifs und Verwesung begriffener Körper, es verwandelt den Sauerstoff der umgebenden Luft in Kohlensäure und entwickelt noch Kohlensäure aus seiner eigenen Masse (Colin), unter Wasser fährt es fort Kohlensäure, nach einigen Tagen übelriechende Gasarten zu entwickeln (Thénard), und ist zuletzt in eine, dem alten Käse ähnliche Masse verwandelt (Proust); seine Fähigkeit, Gährung zu erregen, ist mit der Vollendung dieser Fäulnifs verschwunden.

Zur Erhaltung der Eigenschaften des Ferments (zur Unterhaltung seiner Fäulnifs) ist die Gegenwart des Wassers eine Bedingung; schon durch bloßes Auspressen wird seine Eigenschaft, Gährung zu bewirken, verringert, durch Austrocknen wird sie vernichtet; sie wird vernichtet durch Siedhitze, Alkohol, Kochsalz, ein Uebermaafs von Zucker, Quecksilberoxyd, Sublimat, Holzessig, schweflige Säure, salpetersaures Silberoxyd, ätherische Oele, durch alle Substanzen mithin, welche der Fäulnifs entgegenwirken.

Der unlösliche Körper, den man Ferment nennt, bewirkt die Gährung nicht. Wenn man Bier- oder Weinhefe mit ausgekochtem kalten destillirten Wasser sorgfältig auswäscht, mit der Vorsicht, dafs die Materie stets mit Wasser bedeckt ist, so bringt der Rückstand die Gährung in Zuckerwasser nicht mehr hervor. Diese Fähigkeit hat aber nun das Waschwasser erhalten, es verliert sie aber im Verlauf von wenigen Stunden, wenn es der Luft ausgesetzt wird.

Die Fähigkeit, welche der im Wasser lösliche Theil der Hefe besitzt, Gährung hervorzubringen, beruht nicht auf einer Wirkung durch den Contact; die Hefe verliert ihre Gährungskraft augenblicklich durch Berührung mit Alkohol, ohne dafs sie der letztere erhalten hatte. Ein

heißer, klarer, wässriger Aufguss von Ferment, mit Zuckerwasser in einem verschlossenen Gefäße zusammengebracht, bringt keine Gährung hervor; *sie wird durch den aufgelösten Theil bewirkt, in Folge einer Zersetzung, die er selbst erleidet.* Wenn nämlich der heiße Aufguss an der Luft erkaltet und einige Stunden damit in Berührung gelassen wird, so bringt er in Zuckerwasser eine lebhaft Gährung hervor (Colin); ohne zuvor der Luft ausgesetzt gewesen zu seyn, tritt keine Gährung ein (Colin). Bei dem Contact mit der Luft erfolgt eine Absorption des Sauerstoffs, der Aufguss enthält nach einigen Stunden eine bemerkliche Menge Kohlensäure.

Bei der Gährung des Zuckers mit Ferment gehen zwei Zersetzungsprocesse neben einander vor. Wenn in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glocke 1 Kubikcentimeter mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührter Bierhefe und 10 Grm. einer Zuckerlösung gebracht werden, die 1 Grm. reinen Zucker enthält, so findet man in der Glocke, nach 24 Stunden, wenn das Ganze einer Temperatur von 20° bis 25° ausgesetzt gewesen ist, ein Volumen Kohlensäure, welches bei 0° und 0,76" B. 245 bis 250 C. C. entspricht, = 0,485 bis 0,495 Grm. dem Gewichte nach; da aber die 11 C. C. Flüssigkeit ihr gleiches Volumen Kohlensäure enthalten, so hat man im Ganzen 255 bis 259 C. C. dem Volumen oder 50,3 bis 51,27 Proc. dem Gewichte nach Kohlensäure.

Thénard erhielt ferner von 100 Th. Rohrzucker 57,2 Th. Weingeist von 39° B., entsprechend 52,62 Alkohol.

100 Th. Zucker gaben mithin:

51,27 Kohlensäure

52,62 Alkohol

103,89.

In der Kohlensäure und dem Alkohol findet man aber, so genau als man nur erwarten kann, den Kohlenstoff des Zuckers wieder.

Die Analyse des Rohrzuckers hat auf eine unzweifelhafte Weise ergeben, daß er die Elemente von 4 At. Kohlensäure, 2 At. Aether und 1 At. Wasser enthält.

Aus den Producten seiner Gährung ergibt sich, daß der Alkohol $\frac{2}{3}$, die Kohlensäure $\frac{1}{3}$ von dem Kohlenstoff des Zuckers enthält; aber diese Producte enthalten 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff mehr, als der Zucker. Es ist klar, daß die Elemente von einem Atom Wasser Antheil genommen haben an der erlittenen Veränderung.

Dem Verhältnisse nach, in welchem sich der Rohrzucker mit Aequivalenten von Basen verbindet, so wie aus der Analyse seines Oxydationsproducts, der Zuckersäure, hat man alle Wahrscheinlichkeit zu glauben, daß 1 Atom Zucker 12 Aeq. Kohlenstoff enthält. Keins von diesen Kohlenstoffatomen ist darin in der Form von Kohlensäure enthalten; denn man erhält allen Kohlenstoff durch seine Behandlung mit übermangansaurem Kali als Kleesäure wieder, und es ist unmöglich Kleesäure aus Kohlensäure durch einen Oxydationsproceß hervorgehen zu machen. Der Wasserstoff des Zuckers ist darin nicht in der Form von Aether enthalten; denn durch Behandlung mit Säuren, namentlich mit concentrirter Salzsäure, erhält man daraus eine braune, moderartige Kohle und Wasser, und man weiß, daß keine Aetherverbindung diese Art von Zersetzung erfährt.

Der Zucker enthält mithin weder fertig gebildete Kohlensäure noch Alkohol oder Aether, noch irgend eins der andern zahlreichen Producte, die in Folge der Einwirkung fremder Agentien entstehen. Sein Verhalten charakterisirt ihn als ein complexes organisches Atom, sein Zerfallen in Alkohol und Kohlensäure geschieht in Folge einer Umsetzung seiner Elemente.

Bei der Gährung des Zuckers nehmen demnach, wie aus der Menge der erhaltenen Producte hervorgeht, die Elemente des Ferments nicht den allergeringsten Antheil; es ist eine Spaltung eines complexen Atoms, ähnlich in

ihrem Resultate den Metamorphosen, welche die organischen Atome durch die Wärme erleiden, jedoch mit dem Unterschied, daß sie im Wasser vor sich geht, und daß die Elemente des Wassers sich mit einem der gebildeten Producte verbinden. Während der Gährung des Zuckers hat das Ferment eine nicht minder merkliche Veränderung erlitten, seine Quantität hat abgenommen; wird der unauflösliche Theil desselben, der nach vollendeter Gährung zurückbleibt, benutzt, um in frischem Zuckerwasser Gährung auf's Neue hervorzubringen, so nimmt seine Quantität bei dieser zweiten Action wieder ab. Der unauflösliche Rückstand, welcher nach dieser zweiten Gährung übrig bleibt, besitzt auf frisches Zuckerwasser keine Wirkung mehr.

Von 20 Th. frischer Bierhefe und 100 Th. Zucker erhielt Thénard nach vollendeter Gährung 13,7 unlöslichen Rückstand; zum zweiten Mal angewendet, verminderte sich seine Quantität auf 10 Th. Diese 10 Th. waren weiß, besaßen die Eigenschaften der Holzfaser und verhielten sich völlig indifferent gegen frisches Zuckerwasser.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß bei der Gährung des reinen Zuckers mit Ferment beide neben einander eine Zersetzung erleiden, in deren Verfolg sie völlig verschwinden. Ihre Elemente ordnen sich zu neuen Verbindungen. Von dem Zucker weiß man mit positiver Gewißheit, daß durch diese Umsetzung Kohlensäure und Alkohol gebildet werden, Verbindungen, die ihren Elementen nach darin vorhanden waren, bis auf 1 At. Wasser mehr, was sich im Alkohol wieder findet. Welches die Producte sind, die sich bei der Umsetzung des Fermentes gebildet haben, ist nicht untersucht; nur in Beziehung auf seinen Stickstoffgehalt weiß man, daß er sich als Ammoniak in der gegohrenen Flüssigkeit wieder findet.

Das Ferment ist also ein in Zersetzung, in Fäul-

nifs begriffener Körper; seine Fähigkeit erhält es durch Berührung mit dem Sauerstoff, durch Verwesung. Das unauflösliche Ferment, welches durch Waschen mit luftfreiem Wasser seine Eigenschaften eingebüßt hat, erhält sie wieder, wenn man es faulen läßt (Colin).

Bringt man zu dem in Metamorphose begriffenen Ferment Zucker, so beginnt in diesem der nämliche Umsetzungsproceß, den es selbst erleidet. Ist die Menge des Ferments im Verhältniß zu der Menge des Zuckers zu gering, so ist seine Fäulnifs früher beendigt, als die des Zuckers; es bleibt Zucker unzersetzt, in sofern die Ursache der Zersetzung, die Berührung nämlich, mit einem in Zersetzung begriffenen Körper fehlt. Der Zustand des Ferments, seine Unauflöslichkeit im Wasser bedingt an und für sich eine langsamere Zersetzung. Ist die Menge des Ferments gröfser, so ist die Fäulnifs des Zuckers *vor* der des Ferments beendigt; eine Portion Ferment ist verschwunden, eine andere ist, in Zersetzung begriffen, zurückgeblieben; in frisches Zuckerwasser gebracht, fährt sie fort so lange Gährung zu erregen, bis sie selbst alle Perioden ihrer eigenen Metamorphose erlitten hat.

Eine gewisse Menge Ferment ist erforderlich, um eine Portion Zucker in Gährung zu bringen, aber seine Wirkung ist keine Massenwirkung, sondern sein Einfluß beschränkt sich lediglich auf sein Vorhandenseyn bis zu dem Zeitpunkte hin, wo der letzte Atom Zucker sich zersetzt hat. Das Ferment, als Erreger der Gährung, existirt mithin nicht; der unlösliche Theil besitzt diese Eigenschaft nicht; dem aufgelösten Theil, der durch seine Zersetzung entsteht, geht sie ebenfalls ab. Beide Materialien erregen aber Gährung von dem Augenblicke an, wo sie durch den Einfluß der Luft und des Wassers eine Veränderung erleiden, deren letztes Resultat ihre eigene Zerstörung ist; es ist mithin kein eigenthümlicher Körper, kein Stoff oder Materie, welche Zersetzung bewirkt,

sondern diese sind nur Träger einer Thätigkeit, die sich über die Sphäre des in Zersetzung begriffenen Körpers hinaus erstreckt.

Ich habe früher mehrere Thatsachen angeführt, welche die Existenz einer neuen Ursache, welche Verbindungen und Zersetzungen bewirkt, außer allen Zweifel stellen, und darauf hingewiesen, daß es die nämliche Ursache ist, wodurch die Erscheinungen der Fäulnifs, Gährung, Verwesung und Vermoderung bedingt werden. Den Beweis, daß meinem Schlusse keine Täuschung unterliegt, glaube ich in dem Vorhergehenden niedergelegt zu haben.

Ein in einer Metamorphose begriffener organischer Körper veranlaßt in andern organischen Atomen eine Störung des Gleichgewichts der Anziehungen seiner Elemente; sie ordnen sich je nach ihren besonderen Anziehungen. Das Resultat dieser Umsetzungen ist eine Theilung des Kohlenstoffs in den Sauerstoff und Wasserstoff der Substanz; Kohlensäure auf der einen, und Kohlenwasserstoffverbindungen oder Oxyde von Kohlenwasserstoffverbindungen auf der andern Seite sind die Producte dieser Umsetzung bei stickstofffreien, Ammoniak, Schwefel- und Phosphorwasserstoff, freies Wasserstoffgas, Oxyde von Kohlenstoff, Stickstoff- und Wasserstoffverbindungen (*Käsoxyd*, *Kässäure*) sind neben Kohlensäure die Producte der Umsetzung stickstoffhaltiger Materien.

Alle Bemühungen, die Wirkung faulender Materien, in andern Fäulnifs zu erregen, nach den gewöhnlichen chemischen Zersetzungen zu erklären, werden stets ohne Erfolg bleiben; auf alle Fragen nach den Ursachen dieser Metamorphosen wird man nie eine andere Antwort erhalten, als daß diese Ursache ein jeder Körper ist, dessen Elemente in einer Umsetzung begriffen sind.

Ueber eine Menge bekannter Erscheinungen kann man sich jetzt genügende Rechenschaft geben.

Aus frischem Pferdeharn erhält man bei Zusatz von

Salzsäure eine verhältnißmäfsig reichliche Menge Hippursäure; läßt man den Harn in Fäulniß übergehen, so findet man keine Spur mehr davon, an ihrer Stelle enthält er aber Benzoësäure. Menschenharn giebt nach dem Abdampfen, mit Salpetersäure versetzt, eine Masse salpetersauren Harnstoff; gefaulter Harn enthält keinen Harnstoff mehr.

Amygdalin, mit Hefe und Zucker in Berührung, entwickelt nach einigen Monaten eine reichliche Menge Blausäure (Robiquet).

Eine Auflösung von Asparagin, so wie man sie durch Ausziehung der Althäawurzel mit kaltem Kalkwasser erhält, giebt beim Abdampfen einen dicken Schleim, aus dem sich reichlich Krystalle von Asparagin absetzen. Läßt man die Flüssigkeit mit Hefe gähren, so ist alles Asparagin verschwunden; sie enthält nach vollendeter Gährung asparaginsaures Ammoniak.

Hr. Dumas theilte mir im Herbste 1837 die merkwürdige Erfahrung mit, dafs es ihm gelungen sey, Harnstoff in kohlen-saures Ammoniak, bei Berührung mit einem Ferment in einer höheren Temperatur, zu zerlegen; diese Entdeckung gelangte nicht zur Kenntniß der Chemiker, weil unmittelbar darauf ein englischer Arzt Harnstoff in dem Harne eines an Diabetes mellitus leidenden Kranken nachgewiesen und dem Gewicht nach bestimmt hatte, nachdem der darin enthaltene Zucker durch Gährung zerstört worden war.

Bei der Darstellung von Harnzucker aus dem Harne eines Kranken, welcher in dem hiesigen academischen Hospital in Behandlung kam, erhielt man aus der Mutterlauge des Harns, aus welcher der grösste Theil des Harnzuckers herauskrystallisirt war, bei Zusatz von Salpetersäure eine reichliche Menge Harnstoff; sie wurde mit Hefe versetzt und (1 Th. Syrup auf 5 Th. Wasser) bei 40° bis 45° der Gährung überlassen.

Nach fünf Tagen war die Gährung vollendet; man

erhielt bei der Destillation ammoniakhaltigen Weingeist, aber aus der Mutterlauge bekam man durch Salpetersäure keinen salpetersauren Harnstoff mehr.

Versuche mit gährender Zuckerlösung, der man *hippursaures* Natron, *Harnstoff*, *Asparagin* und andere Stoffe zusetzt, werden sehr bald zeigen, daß diese Materien verschwinden, wenn man die Gährung in bestimmten Temperaturen sich vollenden läßt; wenigstens habe ich aus einer bei 35° gährenden Zuckerlösung, welcher Harnstoff zugesetzt worden war (1 Th. Harnstoff auf 32 Th. Zucker), aus der gegobrenen Flüssigkeit den Harnstoff nicht wieder erhalten.

Ich habe in dem Vorhergehenden diejenigen Fälle vorzugsweise im Auge behalten, wo die Metamorphose zweier Körper neben einander vor sich geht, ohne daß die Elemente des einen Antheil nehmen an der Entstehung von Producten, die durch die Zersetzung des andern gebildet werden. Wir haben aber Erfahrungen genug vor uns liegen, welche beweisen, daß unter abgeänderten Bedingungen alle oder ein Theil der Elemente, die sich in Action befinden, auf einander eine bestimmte Wirkung äußern, daß die Producte, welche in diesen Fällen entstehen, abhängig sind von dieser gegenseitigen Reaction.

Ich will zuerst an die merkwürdige Desoxydation erinnern, welche der Indigo erfährt, wenn er mit Pflanzenstoffen, *Waid*, *Kleie*, *Krapp*, und einem Alkali bei einer bestimmten Temperatur in Berührung gebracht wird. Der im Handel vorkommende Waid besteht aus den gefaulten und getrockneten Blättern der Waidpflanze (*Isatis tinctoria*); bei ihrer Berührung mit dem Indigo und einer hinreichenden Menge Wasser tritt eine bestimmte Reaction ein, deren Resultat eine Desoxydation des Indigo's, seine Löslichkeit in dem Alkali, ist. Ist der Waid im Ueberschuß vorhanden, so ändern sich die entstehenden Producte, es entwickeln sich übelriechende Gase;

die Menge des Indigo's nimmt von diesem Zeitpunkte an ab. Dieser Proceß besitzt durch das Vorhandenseyn des Alkalis, in sofern hierdurch eine chemische Prädisposition gleichzeitig in Thätigkeit genommen wird, nicht die reine Form der Gährung oder Fäulniß; allein man sieht leicht ein, daß das Alkali eine secundäre Rolle spielt, in sofern eine Veränderung des blauen Indigo's, und zwar seine Verwandlung in desoxydirten Indigo nicht gedacht werden kann, wenn dieses Product, als völlig unlöslich in Wasser, durch einen Körper, mit dem es sich verbindet, nicht löslich gemacht wird.

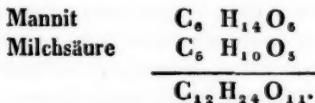
Ich will deshalb aus dieser Erscheinung keinen andern Schlufs ziehen, als daß Waid die Fähigkeit besitzen muß, den Sauerstoff aufzunehmen, den der Indigo abgiebt; daß eine Desoxydation einer organischen Materie demnach hier erfolgt, durch eine damit in Berührung gebrachte andere organische Substanz, die selbst in dem Zustande der Zersetzung sich befindet.

Ich will an andere Thatsachen erinnern, welche, obwohl in ihrer Entwicklung bei weitem nicht hinreichend genug verfolgt, in ihren Resultaten dennoch unbestreitbar sind.

Der Saft von Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln enthält eine reichliche Quantität Zucker neben stickstoffhaltigen Materien, deren Zusammensetzung unbekannt ist; wenn diese Pflanzensäfte bei gewöhnlicher Temperatur, oder in einer Temperatur von 35° bis 40° sich selbst überlassen werden, so stellt sich eine lebhafte Gasentwicklung ein, der Rohrzucker geht in Traubenzucker über, es entwickelt sich kohlensaures Gas in Menge neben Kohlenwasserstoff und Wasserstoffgas, welche beide Gase ich übrigens nicht bemerkt habe; die Flüssigkeit enthält nach vollendeter Zersetzung eine reichliche Menge Milchsäure und Mannit, und man findet darin nicht entfernt das Aequivalent Alkohol, was der vorhandene Zucker hätte liefern müssen.

Milchsäure und Mannit enthalten beide keinen Stick-

stoff; sie sind unzweifelhaft entstanden durch Zersetzung des Zuckers, aber in Folge einer Metamorphose, welche in ihren Resultaten durchaus verschieden ist von der gewöhnlichen Gährung. Mannit und Milchsäure enthalten die Elemente des wasserfreien Traubenzuckers *Minus* 1 At. Sauerstoff.



Die Entwicklung von Wasserstoff beweist, im Fall sie weitere Beobachtungen bestätigen, daß eine Zersetzung von Wasser vor sich gegangen ist; allein dieses Wasser enthielt Zucker, einen Körper, welcher Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß wie im Wasser enthält, ein organisches Oxyd, von dem man Grund hat zu glauben, daß es seinen Sauerstoff mindestens nicht schwieriger abgibt, als das Wasser.

So viel ist gewiß, weder Milchsäure noch Mannit waren vor dieser Zersetzung in dem Pflanzensaft zugegen, und den Zucker abgerechnet, beträgt ihre vereinigte Menge bei weitem mehr als die Menge der fremden Materien, welche neben dem Zucker Bestandtheile dieser Pflanzensäfte ausmachen.

Eine ähnliche Mitwirkung von fremden Materien muß bei der Gährung anderer Pflanzensäfte vorausgesetzt werden.

In den stickstoffhaltigen Bestandtheilen enthalten der Honig, Traubensaft und andere Pflanzensäfte alle Bedingungen zur Fäulniß, aber die Berührung mit Sauerstoffgas, mit Luft, d. h. eine anfangende Verwesung, ist hierbei eine Bedingung, ohne welche die Zersetzung nicht beginnt.

Die Beobachtung lehrt nun, daß mit der Absorption einer kleinen Menge Sauerstoffgas der Pflanzensaft sich trübt und die Zersetzung ihren Anfang nimmt, die Flüs-

sigkeit sättigt sich mit Kohlensäure, und von dem Augenblick an, wo dieses Gas nicht mehr aufgenommen wird, stellt sich eine Gasentwicklung ein.

Diese Periode der Metamorphose muß wesentlich getrennt von der nun folgenden betrachtet werden; denn von diesem Zeitpunkte an kann der Zutritt des Sauerstoffs abgeschlossen werden, ohne daß damit die Gährung aufhört.

Mit der eingetretenen Ruhe ist in der Flüssigkeit der Zucker verschwunden, alle oder der größte Theil der aufgelöst vorhandenen stickstoffhaltigen Materien findet sich als Hefe oder Ferment in unauflöslichem Zustande wieder.

Diese Materie ist entstanden in Folge einer Veränderung, welche die aufgelösten stickstoffhaltigen Materien, die man als Pflanzenleim oder Eiweiß kennt, für sich nicht erleiden.

Wenn man sie, wie es gewöhnlich geschieht, als in Folge einer Oxydation oder Verwesung entstanden betrachtet, so muß der Sauerstoff, der zu ihrer Bildung nöthig war, von den Elementen des Zuckers oder des Wassers genommen worden seyn. Sie bildet sich, wie bemerkt, wenn die Gährung begonnen hat, auch bei völligem Abschlufs der Luft.

Hieraus müssen jedenfalls an Wasserstoff reichere oder an Sauerstoff ärmere Producte entstehen, die sich in der Flüssigkeit oder den Niederschlägen vorfinden.

Oenanthsäure, *Kartoffel-* und *Getreidefuselöl* sind offenbar Producte der Gährung, erzeugt und gebildet durch die Mitwirkung fremder Materien; denn sie sind vor der Gährung in den Pflanzensäften nicht nachweisbar, und von dem Fuselöl der Kartoffeln weiß man mit positiver Gewißheit (Dubrunfaut), daß die höhere oder niedere Temperatur, die langsamere oder schnellere Beendigung der Gährung, einen entscheidenden Einfluß auf seine Menge hat. Ich halte es für außerordentlich wahr-

scheinlich, daß durch Zusatz von mannigfaltigen Pflanzenstoffen diese Producte sich in's Unendliche werden abändern und vervielfältigen lassen.

Aus der Fäulniß, welche der Pflanzenleim (Kleber) für sich bei Abschlufs der Luft erleidet, weiß man mit Bestimmtheit, daß hierbei Kohlensäure und reines Wasserstoffgas frei werden, daß also in dem Acte seiner Umsetzung Wasser zerlegt wird, dessen Sauerstoff eine Verbindung eingeht (Saussure. Proust).

Die Gährung des Zuckers, in Berührung mit Ferment, ist mithin wesentlich verschieden von der Gährung eines Pflanzensaftes oder der Bierwürze; bei dem ersten verschwindet das Ferment mit dem Zucker, bei dem andern wird es neben oder in der Metamorphose *gebildet*, welche der Zucker erleidet.

Die Form und Beschaffenheit dieser unlöslichen Niederschläge hat von Seiten mancher Physiologen zu einer sehr sonderbaren Ansicht über die Gährung verführt.

Mit Wasser zertheilte Bier- und Weinhefe, unter einem guten Vergrößerungsglas betrachtet, stellt durchscheinende, plattgedrückte Kügelchen dar, die zuweilen in Reihen an einander hängend die Form von Vegetationen annehmen; in den Augen Anderer sind sie manchen Infusorien ähnlich.

Es wäre gewiß eine höchst merkwürdige Erscheinung, wenn Pflanzenleim und Eiweiß, die sich in verändertem Zustande bei der Gährung des Biers und der Pflanzensäfte abscheiden, bei dieser Abscheidung eine geometrische Gestalt annehmen, da diese Körper niemals in krystallisirtem Zustande beobachtet worden sind; dieß ist nun nicht der Fall, sie scheiden sich ab, wie alle Substanzen, die keine krystallinische Beschaffenheit besitzen, in der Form von Kügelchen, die entweder frei herumswimmen oder mit einander zusammenhängen.

Diese Naturforscher wurden durch diese Form verleitet, das Ferment für belebte organische Wesen, für

Pflanzen oder Thiere zu erklären, welche zu ihrer Entwicklung die Bestandtheile des Zuckers sich aneignen, und in der Form von Kohlensäure und Alkohol als Excremente wieder von sich geben; sie erklären hierau die Zersetzung des Zuckers und die Vermehrung der Masse des zugesetzten Ferments bei der Biergährung.

Diese Ansicht widerlegt sich von selbst; in reinem Zuckerwasser verschwinden bei seiner Gährung der sogenannte Saamen mit den Pflanzen, die Gährung findet statt, die Zersetzung des Zuckers erfolgt mit der des Ferments, ohne daß man eine Entwicklung oder Reproduction der Saamen, Pflanzen oder Thiere bemerkt, welche als die Ursache des chemischen Processes von diesen Naturforschern angesehen wird.

Bei der Fäulniß thierischer Materien befinden sich ihre Elemente in einem unaufhörlichen Wechsel, in einem Zustande des gestörten Gleichgewichts, der sich durch die schwächsten darauf einwirkenden Kräfte, durch fremde Materien, fremde Verwandtschaften und Wärme, ändert und modificirt. Ein solcher Zustand scheint nun den fruchtbarsten Boden zur Entwicklung der unvollkommenen und niedrigsten Thierklassen, der mikroskopischen Thiere, darzubieten, deren Eier sich, wie man weiß, auf die unbegreiflichste Weise überall hin verbreiten; sie entwickeln sich in diesen faulenden Materien und pflanzen sich in Myriaden fort, indem sie die neuen, durch die Fäulniß entstandenen Producte zu ihrer Nahrung verwenden.

Manche Naturforscher betrachten den chemischen Process der Fäulniß als eine bloße Folge der Erzeugung dieser Thiere; dieß ist natürlich gerade so, als wenn man die Ursache der Fäulniß des Holzes und seiner Vermoderung von den Pflanzen herleiten wollte, zu deren Nahrung die verwesende Dammerde dient.

Allein diese Thiere entstehen in faulenden Materien nicht, wenn man die Bedingung ihres Vorhandenseyns,

den Contact mit der atmosphärischen Luft, abschließt, so wenig wie im faulenden Käse Maden entstehen, wenn man die Fliegen abhält.

Diese Ansicht zerfällt in sich selbst, wenn man erwägt, daß mit dem Verschwinden des faulenden Körpers die Thiere sterben, daß nach ihrem Tode eine Ursache vorhanden seyn muß, welche die Vernichtung ihres Organismus herbeiführt, welche die Bestandtheile ihrer Muskeln und Organe bestimmt, sich zu festen und gasförmigen neuen Producten umzusetzen. Diese Ursache ist dann doch zuletzt ein chemischer Proceß.

Die organische Chemie bietet in dem Verhalten ihrer Verbindungen zwei einander entgegengesetzte durchgreifende Erscheinungen dar.

1) *Es entstehen Körper von neuen veränderten Eigenschaften, indem sich die Elemente mehrerer Atome einer einfacheren Verbindung umsetzen und vereinigen zu einem Atom einer höheren Ordnung.*

2) *Es zerfallen zusammengesetzte Atome einer höheren Ordnung in zwei oder mehrere minder complexe Atome einer niederen Ordnung, in Folge einer Aufhebung des Gleichgewichtes in der Anziehung ihrer Elemente.*

Diese Störung wird bewirkt:

- a) durch Wärme,
- b) durch Berührung mit einem differenten Körper,
- c) durch den Einfluß eines in einer Metamorphose begriffenen Körpers.

Nachtrag.

Mehrere meiner Freunde, denen ich Gelegenheit hatte vor dem Abdruck meiner Abhandlung die darin entwickelten Ansichten mitzutheilen, bemerkten mir, daß auch mit der Annahme der neuen Ursache, welcher ich die Er-

scheinungen der Gährung, Fäulniß und Verwesung zugeschrieben habe, die Theorie in sofern etwas Unbefriedigendes lasse, als man nicht einsehe, wie und auf welche Weise diese Ursache, das Zerfallen des Zuckers z. B., also die Erscheinung, bewirke.

Diese Anforderung an eine Theorie geht eigentlich über die Gränzen der Naturforschung hinaus; denn bei allen Naturerscheinungen haben wir über die Wirkungsweise der Ursache, durch die sie hervorgebracht werden, nur Vorstellungen, Hypothesen; sie dienen uns, um diese Wirkungsweise zu versinnlichen. Diese Art von Ansichten wechseln mit den herrschenden Ideen der Zeit, sie können falsch seyn und sich ändern, ohne daß damit die Existenz der Ursache aufhört; ich habe, soviel als in meinen Kräften stand, Hypothesen vermieden, und mich nur an die Erscheinungen gehalten.

Die atomistische Theorie umfaßt z. B. eine Vorstellung oder Erklärung der chemischen Proportionen; allein diese Vorstellung kann durchaus falsch seyn, ohne daß deshalb 100 Th. Sauerstoff aufhören ein Aequivalent für 442 Chlor zu seyn. Die Ursache, daß sich Schwefelsäure und Kali mit einander verbinden, nennen wir Affinität; wie aber diese Kraft eine Vernichtung der Eigenschaften des Schwefels und Quecksilbers in dem Zinnober bewirke, dieß ist uns völlig unbekannt.

Ich habe mich bemüht die Regeln, nach denen die Theilung der Elemente in den Metamorphosen organischer Körper vor sich geht, festzustellen, und die Ursachen berührt, durch die sie bewirkt werden. Jede Störung des Gleichgewichts in der Anziehung der Elemente eines complexen organischen Atoms, bewirkt bei sehr zusammengesetzten Atomen im Allgemeinen eine Umsetzung der Elemente zu neuen Verbindungen.

Unter den Ursachen, welche Störungen dieser Art hervorbringen, habe ich eine bis jetzt nicht beachtete hervorgehoben; es ist dieß, wie ich auseinandergesetzt

habe, der Einfluss, den zwei Körper auf einander ausüben, von denen sich der eine in einer chemischen Action, Oxydation, Zersetzung, Gährung, Fäulniss, oder wie man sie nennen will, befindet.

Dafs ein Einfluss von dem einen Körper auf den andern ausgeübt wird, kann nicht als eine aus der Luft gegriffene Hypothese angesehen werden; er liefse sich nur dann in Frage stellen, wenn man die Thatsachen läugnen wollte, durch die er sich zu erkennen giebt; allein diese Thatsachen beruhen nicht auf einem Raisonement.

Es giebt noch viele Ursachen, welche neben der Verwandtschaft das Bestehen einer Verbindung zu erhalten oder aufzuheben vermögen, Ursachen die wir gewöhnlich nicht in Rechnung ziehen; so existirt z. B. in jeder Verbindung ein statisches Moment zwischen den Kräften, die sie zusammenhalten; das Beharrungsvermögen der Atome der Elemente in dem Zustande oder dem Ort, wo sie sich befinden, wirkt hierbei wie eine besondere Thätigkeit.

Dafs die Trägheit eine Rolle in den chemischen Processen spielt, bedarf keines Beweises; denn sie gehört im Allgemeinen der Materie an.

Wir sehen Essigsäurehydrat in völliger Ruhe bis weit unter den Punkt erkalten, bei welchem sie feste Form annimmt, ohne zu krystallisiren, eine kleine Erschütterung reicht hin, um sie augenblicklich erstarren zu machen. Um in einer bestimmten Weise sich anzu ziehen und zu ordnen, muß die Trägheit zuvörderst überwunden werden, die Atome müssen sich in Bewegung befinden.

Ich vermische eine Auflösung von einem Kalisalz mit Weinsteinsäure, und erhalte keinen Niederschlag von Weinstein; ich setze die Flüssigkeit in heftige Bewegung, und augenblicklich trübt sie sich und setzt Krystalle ab.

Eine Auflösung von einem Bittererdesalz, welche durch phosphorsaures Ammoniak nicht getrübt wird, setzt augenblicklich dieses Salz an den Gefäßswänden ab, an den Stellen, wo diese mit einem Glasstabe in der Flüssigkeit gerieben worden sind.

Die Bewegung, mithin die Ueberwindung des Beharrungsvermögens, verursachte also in den so eben angeführten Bildungs- und Zersetzungsprocessen eine augenblickliche andere Lagerung der Atome eines Körpers, das heisst die Bildung einer Verbindung, die vorher nicht da war. Die Atome müssen die Fähigkeit besitzen, sich auf diese bestimmte Weise zu ordnen, denn sonst würde Reibung und Bewegung darauf ohne den geringsten Einfluß seyn ¹⁾).

Arragonit und Kalkspath sind, chemisch betrachtet, identische Körper; allein ihre Krystallform beweist, daß ihre Atome auf eine verschiedene Weise geordnet sind. Die Atome des Arragonits *liegen nicht in den Richtungen, wo ihre Anziehung am stärksten ist*; beim Erhitzen des Arragonits heben wir das Beharrungsvermögen auf, wir setzen seine Atome in Bewegung, und in dem Augenblicke zerspringt der Krystall mit großer Kraft zu einem Haufwerke von Krystallen von Kalkspath, sie haben sich zu einem neuen Körper auf eine neue Weise geordnet. Hätte diese neue Ordnung zwischen den Atomen seiner Elemente stattgefunden, so hätten wir eine reine Metamorphose durch Wärme.

In der gährenden Zuckerlösung befinden sich die

- 1) Man sieht leicht, daß der Begriff, den der Chemiker mit dem Ausdruck *unendlich klein* verbindet, nicht in mathematischer Bedeutung genommen werden darf. Die Atome sind nicht unendlich klein; denn sie *wiegen*; sie sind nicht sichtbar, aber deshalb nicht unendlich klein. Eine Million *unendlich kleiner* Theile zusammengelegt wiegen so viel als wie *Ein* unendlich kleiner Theil, nämlich *nichts*. Man hat es stets in der Chemie mit Gruppen, mit Massen zu thun, welche je nach der Art, wie sie geordnet sind, verschiedene Eigenschaften zeigen.

Atome des Zuckers in Berührung mit Ferment, mit einem faulenden Körper, dessen Atome sich in einer beständigen Umsetzung, in einer unaufhörlichen Bewegung befinden.

Wären die Atome des Zuckers mit derselben Kraft zusammengehalten, wie die Elemente in dem schwefelsauren Kali, so würden sie so wenig wie dieses die geringste Aenderung durch das Ferment oder den faulenden Körper erleiden. Diefs ist aber nicht der Fall. Die Elemente aller organischen Atome, welche fähig sind Metamorphosen zu erleiden, behaupten ihren Zustand nur durch die Trägheit, durch das Beharrungsvermögen.

Der Beweis ist leicht zu führen: Die Kraft, mit welcher die Atome zu einer Verbindung zusammengehalten sind, giebt sich lediglich durch den Widerstand zu erkennen, den dieser Körper einem andern entgegensetzt, der ihn zu verändern strebt. Bei sehr zusammengesetzten organischen Atomen bemerken wir aber keinen Widerstand, ihre Elemente ordnen sich auf die regelloseste und mannigfaltigste Weise, je nach den Materien, die man darauf einwirken läßt.

Aehnlich also, wie die Wärme das statische Moment in den Elementen sehr vieler Verbindungen aufzuheben fähig ist, geschieht diels durch einen Körper, dessen Elemente sich selbst in dem Zustande des aufgehobenen Gleichgewichts befinden; die Bewegung, in der sich seine Atome befinden, theilt sich den Atomen der Elemente des Zuckers mit; sie hören auf in dem Zustande zu beharren, in welchem sie Zucker bilden, und sie ordnen sich nach ihren besonderen Anziehungen. Ich habe zu zeigen gesucht, daß die Art und Weise, wie sie sich ordnen, bei allen Metamorphosen die nämliche ist, mögen sie durch Wärme oder Verwandtschaft oder durch die so eben berührte Ursache vor sich gehen, vorausgesetzt, daß keine fremden Anziehungen störend hierbei einwirken.

Dies ist aber gerade der Charakter einer organischen Metamorphose, die man nach den Gesetzen der gewöhnlichen chemischen Zersetzungen nur dann zu erklären versuchen kann, wenn man zwischen Zucker und schwefelsaurem Kali keinen Unterschied annehmen will.

An eine Einsicht in das Wesen der organischen Natur und das Verhalten ihrer Verbindungen kann nicht gedacht werden, wenn wir uns nicht entschließen, uns zu anderen oder höheren Betrachtungen zu erheben, als wie die sind, an welche wir uns in der unorganischen Chemie gewöhnt haben. Gewiss ist es schwierig, den richtigen Weg aufzufinden, der zur Wahrheit führt; allein alle Bemühungen nach Erkenntniß zurückzuweisen, weil sich hier und da Irrthümer nicht vermeiden ließen, dies würde uns zurück, aber nicht vorwärts bringen.

Es liegt in der Natur des Menschen, daß jede Ansicht unbewußt den Gegensatz hervorruft; allein wenn zwei Personen, denen die Fähigkeit nicht abgeht Schlüsse aus gewissen Prämissen zu ziehen, länger als eine halbe Stunde über einen Gegenstand streiten, so verstehen sie einander nicht. Entweder sind die Prämissen falsch, worüber man in einer halben Stunde nicht einig werden kann, oder man will sich gegenseitig nicht verstehen; im letzteren Fall reicht ein Menschenalter nicht hin, um eine Wahrheit zu beweisen.

Es giebt noch viele Erscheinungen in der organischen Natur, die wir bis jetzt nicht begreifen können; sie nach den Principien von Umsetzungen erklären zu wollen, mit denen sie möglicherweise in keiner Beziehung stehen, von einer Theorie also verlangen zu wollen, daß sie alles bis dahin Unerklärliche erklären solle, diese Anforderung würde die Grenzen der Billigkeit übersteigen. Die Wirkung des Emulsins auf Amygdalin, die des Kalbsmagens auf geronnenes Eiweiß und Zucker, die der Diastase auf Stärke gehören hierher. Ich habe eine bestimmte Vorstellung entwickelt über die Meta-

morphose der Essigsäure in Aceton und Kohlensäure, über die des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, sie führt vielleicht dahin, die des Pepsins oder des Emulsins zu erklären; allein die Producte dieser Umsetzungen sind uns gänzlich unbekannt; eine Ansicht über ihre Bildung muß der Zukunft überlassen bleiben.

VIII. *Ueber die Gegenwart von Zinn und Kupfer in den aus vulkanischem Boden kommenden Quellen.*

Bei Analyse des Wassers von Saidu Schütz, sagt Berzelius in einem Briefe an Chevreul, habe ich in demselben eine Spur von Zinn- und Kupferoxyd aufgelöst gefunden. Dieser Umstand würde von geringer Bedeutung seyn, wenn nicht dieses Wasser aus einem verwitterten vulkanischen Gestein entspränge. Man findet in den Olivinen, welche zu der in diesem Wasser enthaltenen Menge Bittererde Anlaß zu geben scheinen, eine Spur dieser beiden Metalloxyde.

Ich habe Gelegenheit gehabt, die vortreffliche Methode von Lassaigne zur Auffindung und Bestimmung des Jods durch Palladiumsalze zu bestätigen. Diese Methode wetteifert mit der der Abscheidung des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd ¹⁾. (*Compt. rend. IX, 164.*)

1) Das Jodpalladium ist, nach Hrn. Lassaigne, so unlöslich, daß durch Zusetzung von salpetersaurem Palladium zu einem Jod-Alkalium noch ¹⁰⁰⁰⁰⁰ von diesem in einer wässrigen Lösung entdeckt werden kann. (*Journ. de chim. méd. 1838, p. 249.*) P.

IX. *Ueber die Verbindungen der Jodmetalle mit Ammoniak; von Carl Rammelsberg.*

Schon seit längerer Zeit ist es allgemein bekannt, daß viele Chlormetalle, gleich einer großen Anzahl von Sauerstoffsalzen, die Fähigkeit besitzen, mit dem Ammoniak Verbindungen nach bestimmten Proportionen einzugehen, von denen insbesondere diejenigen, welche auf trockenem Wege, d. h. durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreie Chloride gebildet werden, und welche folglich kein Wasser enthalten, von Heinrich Rose ausführlich beschrieben worden sind. Das Verhalten der Jodmetalle in dieser Beziehung war, mit wenigen Ausnahmen, bisher noch nicht untersucht, obgleich man voraussetzen durfte, daß es ähnliche Resultate wie das Chlor liefern würde. Ich habe vor Kurzem mehrere hieher gehörige Verbindungen, nämlich die von einigen jodsauren Salzen mit Ammoniak, beschrieben, und knüpfte hieran eine Reihe von Versuchen, welche die Jodüre der eigentlichen Metalle betreffen. Es wurde hierbei sowohl das Verhalten des Jodmetalls beim Behandeln mit flüssigem Ammoniak, als auch mit dem trocknen Gase untersucht, und fast immer ließen sich dadurch zwei im Ammoniakgehalt verschiedene Verbindungen darstellen, von denen mehrere auch wegen ihrer Fähigkeit zu krystallisiren von Interesse sind. Jedenfalls ist es jedoch das Quecksilber, welches, wie wir sehen werden, im Verhalten seiner Jodverbindungen zum Ammoniak sich durch Mannigfaltigkeit der Producte auszeichnet, bei denen ähnliche Verhältnisse sich ergeben haben, wie diejenigen, die von Kane und Ullgren bei ihren vortrefflichen Untersuchungen neuerlich erhalten wurden.

Jodzink-Ammoniak.

Löst man krystallisirtes Jodzink in Ammoniak auf und läßt das Ganze an der Luft freiwillig verdampfen, so schießt die Verbindung in luftbeständigen, weißen, prismatischen Krystallen an, welche einen lebhaften Glanz besitzen. Sie werden schon von kaltem Wasser zerlegt, es wird Ammoniak frei, und Zinkoxyd erscheint in Gestalt eines flockigen Niederschlags, der nach hinlänglichem Ausfüßen kein Jod enthält. Die Flüssigkeit enthält Zink, und es ist wahrscheinlich, daß sich ein Theil der Verbindung unzersetzt auflöst, während der andere Jodwasserstoff-Ammoniak und Zinkoxyd bildet. In Säuren ist das Jodzink-Ammoniak leichtlöslich; die salpetersaure Auflösung ist gelb gefärbt und scheidet beim Erwärmen Jod ab. Es enthält kein Wasser. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen entweicht das Ammoniak, während das Jodzink theilweise sublimirt.

1,017 Grm. wurden mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, und durch Glühen das schwefelsaure Ammoniak verjagt. Der Rückstand von Neuem mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet und vorsichtig die überschüssige Säure entfernt, lieferte 0,422 schwefelsaures Zinkoxyd, welche 0,1694 Zink entsprechen. Demnach besteht die Verbindung aus:

		Atome.	Rechnung.
Zink	16,658	1	16,722
Jod	65,242	2	65,491
Ammoniak	18,100	4	17,787
	100		100.

Sie ist also $= \text{ZnJ} + 2\text{NH}^3$.

1,716 Grm. Jodzink wurden einem Strom von trockenem Ammoniakgas ausgesetzt. Nach einiger Zeit erwärmte sich die Masse, schwoll sehr auf, und bildete

ein weißes, lockeres Pulver. Als nichts mehr absorbiert wurde, wog dasselbe 2,178. Demzufolge haben 100 Th. Jodzink 26,923 Th. Ammoniak aufgenommen, und 100 Th. der Verbindung enthalten:

		Atome.	Rechnung.
Jodzink	78,787	1	75,50
Ammoniak	21,213	6	24,50
	<hr/> 100		<hr/> 100.

Der Versuch hat allerdings weniger Ammoniak gegeben; allein das angewandte Jodzink war, da es an der Luft außerordentlich schnell zerfließt, nicht ganz trocken, seine Menge ist daher zu groß, oder die des Ammoniaks zu gering gefunden. Diese Verbindung ist $=\text{ZnJ} + 3\text{NH}^3$; das Jodzink nimmt folglich auf trockenem Wege 1 Doppelatom Ammoniak mehr auf als auf nassem Wege. Das Verhalten zum Wasser ist wie bei dem vorigen.

Jodkadmium-Ammoniak.

Das hierzu erforderliche Jodkadmium wurde durch Digestion von Jod mit Kadmiumfeile und Wasser und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Die perlmutterglänzenden Krystalle dieses Salzes erleiden beim Uebergießen mit wenigem Ammoniak augenscheinlich eine Zersetzung, in einer größeren Menge und beim Erwärmen löst sich jedoch alles zu einer klaren Flüssigkeit auf, aus welcher sich beim Erkalten das Jodkadmium-Ammoniak in Form eines weißen krystallinischen Pulvers niederschlägt. Man erhält aus der Flüssigkeit durch Verdampfen unter Zusatz von Ammoniak noch mehr von demselben.

Diese Verbindung zeigt sich unter der Loupe als bestehend aus sehr kleinen Krystallen von unbestimmbarer Form. Vom Wasser wird sie, wie die vorhergehende, zersetzt; es entwickelt sich, besonders beim Erwärmen,

Ammoniak, Kadmiumoxydhydrat fällt zu Boden, wiewohl die davon abfiltrirte Flüssigkeit gleichfalls noch Kadmium enthält. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung, das Ammoniak entweicht, und Jodkadmium bleibt rein zurück.

Zur Analyse wurden 1,414 Grm. in einer verschlossenen Glasröhre erhitzt, welche mit einer anderen, Kalihydrat enthaltenden Röhre, zur Aufsammlung von Wasser, in Verbindung stand. Nachdem die Temperatur bis zum anfangenden Glühen des Rückstandes gesteigert worden, wog derselbe 1,292, während das Kalirohr sein Gewicht um 0,021 vermehrt hatte. Dieses Wasser ist indessen nicht wesentlich; es kann aber hier so wenig wie bei den übrigen Verbindungen der Art durch vorgängiges Trocknen abgeschieden werden, da dieselben leicht Ammoniak verlieren. Die Verbindung enthält nach dieser Analyse:

		Atome.	Rechnung.
Jodkadmium	91,372	1	91,39
Ammoniak	7,143	2	8,61
Wasser	1,485		100.
	100		

Es ist $\text{CdJ} + \text{NH}^3$.

1,004 Jodkadmium, welche zuvor bei 130° getrocknet worden, schienen sich im Ammoniakgas anfangs nicht zu verändern; als sie aber etwas erwärmt wurden, ging die Verbindung unter Wärmeentwicklung vor sich, wobei das Salz sein Volumen außerordentlich vergrößerte und zu einem feinen weißen Pulver zerfiel. Das aufgenommene Ammoniak betrug 0,279. 100 Th. Jodkadmium verbanden sich demnach mit 27,789 Th. Ammoniak, oder in 100 Th. der Verbindung ist enthalten:

		Atome.	Rechnung.
Jodkadmium	78,254	1	77,96
Ammoniak	21,746	6	22,04
	100		100.

Es ist $\text{CdJ} + 3\text{NH}^3$; das Jodkadmium hat also auf diesem Wege drei Mal so viel Ammoniak aufgenommen, als im ersten Fall.

Die Zersetzung im Wasser ist die schon erwähnte; doch schien das abgeschiedene Hydrat stets etwas Jod zu enthalten, vielleicht in Form eines basischen Salzes. In der Hitze entweicht das Ammoniak vollständig.

Jodkobalt-Ammoniak.

Jodkobalt erhält man sehr leicht, wenn man metallisches Kobalt (durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoffgas) mit Jod und Wasser zusammenbringt, wobei sich das Ganze von selbst bis zum Kochen erhitzt. Die rothgefärbte Auflösung liefert nach dem Abrauchen ein dunkelgrünes, an der Luft leicht zerfließendes Salz, welches in wenig Wasser mit brauner, in mehr desselben mit rother Farbe auflöslich ist.

Setzt man zu einer *verdünnten* Auflösung dieses Jodkobalts Ammoniak, so entsteht ein blauer Niederschlag und eine braun gefärbte Flüssigkeit. Dieser Niederschlag ist, wie in solchen Fällen gewöhnlich, ein basisches Salz, welches sich aber beim Filtriren und Auswaschen an der Luft partiell zersetzt, und nach dem Trocknen grün erscheint, indem ein Theil des Kobaltoxyds sich höher oxydirt. Es steht dieß Verhalten ganz im Einklang mit dem aller ähnlichen Kobaltverbindungen. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit läßt sich das Verhältniß seiner Bestandtheile nicht genau bestimmen.

0,518 Grm., die bei 100° getrocknet worden, wurden vorsichtig in Salpetersäure aufgelöst, um das Freiwerden von Jod möglichst zu verhüten, was indessen nicht ganz verhindert werden konnte. Durch Silberauflösung wurden 0,343 Jodsilber erhalten, entsprechend 0,1847 Jod. Die Flüssigkeit lieferte 0,245 Kobaltoxyd (Co), $= 0,1927$ Kobalt. Dieß würde 35,67 Proc. Jod und 37,21 Proc. Kobalt ausmachen. Sollte die Verbindung

$= \text{CoJ} + 3\text{Co}$ seyn, so würden die Mengen beider Stoffe einander gleich werden.

Setzt man hingegen zu einer *concentrirten* Auflösung von Jodkobalt Ammoniak, so entsteht ein röthlich-weißser, nicht flockiger, sondern pulveriger Niederschlag. Wird Ammoniak im Ueberschufs angewendet und das Ganze erhitzt, so löst sich alles, bis auf einige dunkelgrüne Flocken zu einer violetten Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten tief roth wird und sehr bald kleine rosenrothe Krystalle absetzt. Diese Krystalle, so wie der erwähnte röthlichweiße Niederschlag sind identisch; beide sind eine Verbindung von Jodkobalt mit Ammoniak.

Diese Verbindung ist an der Luft äußerst unbeständig; sie nimmt schon beim Trocknen zwischen Papier eine bräunliche Farbe an, die bald in Grün übergeht, wobei Ammoniak frei wird. Zur Ausmittlung ihrer Zusammensetzung dienten folgende Versuche:

I. 1,394 Grm. der Krystalle wurden in dem beim Kadmiumsälze angegebenen Apparate im Wasserbade bei 100° erhalten. Sie veränderten sich nicht, und verloren nur ein wenig hygroskopisches Wasser. Bei stärkerem Erhitzen wurden sie blau, schmolzen und hinterließen reines Jodkobalt, 1,062 betragend. Die Kaliröhre hatte 0,051 Wasser aufgenommen.

II. 2,244 Grm., gleichfalls von dem krystallisirten Salze, wogen nach dem Trocknen im Wasserbade 2,172, welche, bei gleicher Behandlung wie die vorigen, 1,752 Jodkobalt hinterließen. Um zu sehen, ob dieser Rückstand wirklich die Zusammensetzung desselben habe, wurde er durch Schwefelsäure zersetzt, und auf diese Art 0,873 schwefelsaures Kobaltoxyd erhalten, entsprechend 0,332 Kobalt.

III. 0,642 von dem durch Ammoniak unmittelbar erhaltenen röthlichen Niederschlage hinterließen 0,469 Rückstand, während sich 0,049 Wasser entwickelt hatten.

Nach Abzug des Wassers geben diese drei Versuche in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Jodkobalt	79,064	80,663	79,089
Ammoniak	20,936	19,337	20,911
	<hr/> 100.	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Der im zweiten Versuche gefundene Kobaltgehalt macht 15,287 Proc. aus. Diesen Zahlen entspricht ziemlich gut die Formel $\text{CoJ} + 2\text{NH}^3$; denn sie erfordert:

Jodkobalt	81,957 = 15,52 Kobalt
Ammoniak	<hr/> 18,043
	<hr/> 100.

Obleich das Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten war, so darf man doch wohl theils aus dem veränderlichen Gehalt (3 bis 7 Proc.), so wie aus dem unveränderten Ansehen der getrockneten Krystalle, was sonst bei wasserfreien Kobaltsalzen nicht der Fall ist, schliessen, dafs nichts davon in die Verbindung mit eingegangen ist. Es ist, wie gesagt, nicht möglich, sie ohne Zersetzung zu trocknen.

Mit Wasser übergossen, wird das Jodkobalt-Ammoniak gleichfalls in die grüne flockige Verbindung umgewandelt, von welcher oben die Rede war; es wird dabei Ammoniak frei; die Flüssigkeit ist fast farblos, wird jedoch an der Luft sehr bald röthlich gefärbt; sie enthält viel Jodwasserstoffsäure und etwas Kobalt, während der Rückstand sich wie ein ammoniakfreies basisches Jodkobalt verhält. Wahrscheinlich löst sich auch hier ein Theil der Verbindung ohne Zersetzung auf.

Es ist bemerkenswerth, dafs dasjenige Jodkobalt, welches nach dem Austreiben des Ammoniaks zurückbleibt, und sehr stark erhitzt wurde, die Eigenschaft besitzt, sich in Wasser zu zersetzen, wobei, einem Ver-

suche zufolge, 19 Proc. des grünen basischen Jodkobalts abgeschieden werden, während das zur Trockne abgedampfte Salz, so wie es direct bereitet worden, sich vollständig in Wasser auflöst.

1,34 Grm. Jodkobalt nahmen in trockenem Ammoniakgas 0,297 auf; sie hatten sich dabei von selbst stark erhitzt, und lieferten die Verbindung in Form eines voluminösen röthlichgelben Pulvers. Bei diesem Versuche wurde aber in Folge der Erhitzung etwas Wasser aus dem Jodkobalt ausgetrieben, welches, als sehr zerfließliches Salz, nicht ganz trocken angewendet worden war. Dieser Umstand machte die Bestimmung des Kobaltgehalts nothwendig, um die wahre Menge des Jodürs daraus zu finden. Zu dem Ende wurden 1,447 der erhaltenen Ammoniakverbindung mit Wasser behandelt, wobei sie dieselben Erscheinungen wie das zuvor beschriebene Salz darbot; nachdem der grüne Rückstand in Salpetersäure aufgelöst worden, wurde daraus, so wie aus der wässrigen Flüssigkeit, zusammen 0,56 schwefelsaures Kobaltoxyd erhalten, welche 0,213 Kobalt entsprechen, und woraus hervorgeht, daß zu dem Versuche nur 1,272 Jodkobalt angewendet worden waren, welche 0,365 Ammoniak aufgenommen hatten. (Das Wasser war nämlich nicht in der neuen Verbindung geblieben, sondern in eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre getrieben worden.) Demzufolge hatten 100 Th. Jodkobalt 28,695 Th. Ammoniak aufgenommen, oder in 100 Th. der neuen Verbindung sind enthalten:

		Atome.	Rechnung.
Jodkobalt	77,703	1	75,18
Ammoniak	22,297	6	24,82
	100.		100.

Diese Verbindung; $\text{CoJ} + 3\text{NH}_3$, enthält folglich

2 einfache Atome Ammoniak mehr als die auf nassem Wege gebildete.

Jodnickel-Ammoniak.

Das erforderliche Jodnickel wurde auf dieselbe Weise wie das Jodkobalt bereitet, und in Form einer gesättigten grünen Auflösung erhalten.

Sein Verhalten zum Ammoniak ist bereits der Gegenstand einiger Versuche Erdmann's gewesen ¹⁾. In Uebereinstimmung mit diesem Chemiker fand ich, dafs, wenn man die Auflösung des Jodnickels mit Ammoniak vermischt, ein hellblauer Niederschlag entsteht, der sich beim Erhitzen fast ganz vollständig zu einer blauen Flüssigkeit auflöst, in welcher sich nur einige grüne Flocken befinden. Beim Erkalten und auf Zusatz von Alkohol scheidet sich die Ammoniakverbindung in kleinen Krystallen aus.

Sie sind von smalteblauer Farbe, stark glänzend, und bilden, so viel sich bemerken läfst, reguläre Octaëder. An der Luft werden sie unter Ammoniakverlust grün, und endlich braun.

Nach Erdmann's Angabe liefert diese Verbindung beim Erhitzen Ammoniak, Jodwasserstoff-Ammoniak und Jod, während Nickeloxyd und Jodnickel zurückbleiben.

Um die Zersetzungsproducte beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen und zugleich die Zusammensetzung zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt, aus denen sich zunächst ergibt, dafs der durch Ammoniak bewirkte blaue Niederschlag und die Krystalle, gleich wie beim Kobalt, identisch sind.

I. 1,595 Grm. der Krystalle verloren bei 100° im Wasserbade nur 0,007 an hygroskopischem Wasser; bei stärkerem Erhitzen trieb man auf die früher beschriebene Art sodann das Ammoniak aus, wobei das Salz eine rothbraune, dann dunkelschwarzgrüne Farbe annahm, ohne

1) Journ. für pract. Chemie, VII, S. 249.

jedoch zu schmelzen. Der aus Jodnickel bestehende Rückstand betrug 1,2 Grm., während die Kaliröhre noch 0,028 Wasser aufgenommen hatte. Um sich zu überzeugen, ob dieser Rückstand reines Jodnickel sey, löste man ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, und erhielt durch Fällung mit Kali 0,287 Nickeloxyd = 0,2258 Nickel.

II. 1,437 von dem durch Ammoniak unmittelbar gefällten pulverigen Salz, das bei 100° im Wasserbade eine Zeit lang erhalten worden, verhielten sich beim Erhitzen auf die eben beschriebene Art, und hinterließen 1,082 Jodnickel, während 0,043 Wasser entwickelt waren.

Demnach gaben diese beiden Versuche:

	I.	II.
Jodnickel	75,567	75,295
Ammoniak	22,670	21,720
Wasser	1,763	2,985
	<hr/> 100	<hr/> 100

oder nach Abzug des Wassers:

	I.	II.
Jodnickel	76,923	77,611
Ammoniak	23,077	22,389
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Der im Versuch I. besonders noch bestimmte Nickelgehalt ist = 14,223 Proc. Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

1 At. Jodnickel	75,183 = 14,262 Nickel
6 - Ammoniak	24,817
	<hr/> 100.

Der Formel $\text{NiJ} + 3\text{NH}^3$ entsprechend.

Der Ueberschuß an Jodnickel in beiden Versuchen liegt wohl darin, daß die Verbindung nicht bis zur Austreibung alles Ammoniaks erhitzt werden durfte, wenn nicht etwas Jodnickel sich verflüchtigen sollte.

Der

Der Wassergehalt muß als zufällig betrachtet werden; denn die Verbindung konnte zuvor nicht vollkommen getrocknet werden. Ferner spricht dafür die Differenz in beiden Versuchen, so wie der Umstand, daß nach der angeführten Formel 1 At. Wasser = 4,15 Proc. seyn würde.

Wenn die Verbindung aber kein Wasser, und folglich keinen Sauerstoff enthält, so kann sie auch nicht als Jodammonium-Nickeloxyd-Ammoniak betrachtet werden.

Behandelt man sie mit Wasser, so verwandelt sie sich in ein hellgrünes flockiges Nickeloxyd, während die Flüssigkeit blau gefärbt ist, und sich nach Kurzem ein Theil der Verbindung im unzersetzten Zustande wieder in Krystallen daraus abscheidet. Das ausgesonderte Nickeloxyd war frei von Ammoniak, und enthielt eine sehr unbedeutende Menge Jod. Denn 0,188 desselben, in Salpetersäure aufgelöst, gaben 0,01 Jodsilber, entsprechend 3,5 Proc. Jodnickel; ferner lieferten sie 0,145 geglähtes Nickeloxyd, und es ist demnach, nach Abzug des darin enthaltenen Jodürs, die Zusammensetzung des Oxydhydrats:

		Atome.	Rechnung.
Nickeloxyd	79,08	1	80,68
Wasser	20,92	1	19,32
	<hr/>		<hr/>
	100		100

woraus sich beiläufig ergibt, daß dieses Hydrat = NiH ist.

0,898 Grm. wasserfreies Jodnickel absorbirten erst dann Ammoniakgas, als sie etwas erhitzt worden waren; das Salz erwärmte sich dann von selbst, und schwoll zu einer gelblichweißen Masse auf, indem es 0,163 Ammoniak aufnahm, was für 100 Th. Jodnickel 18,151 Th. beträgt, während die neugebildete Verbindung enthält:

		Atome.	Rechnung.
Jodnickel	84,637	1	81,96
Ammoniak	15,363	4	18,04
	100.		100.

Wenn man diese durch $\text{NiJ} + 2\text{NH}^3$ ausgedrückte Zusammensetzung annimmt, so hat das Salz nicht genug Ammoniak aufgenommen, während auch das mit Ammoniakgas gefüllte Gefäß beim Wägen die Menge von jenem zu niedrig ergeben hat; allerdings stimmt $\text{Ni} + 3\text{NH}^3$ besser mit dem Versuche; denn danach besteht die Verbindung aus 85,83 Jodnickel und 14,17 Ammoniak. Ich muß es, da der Versuch nur ein Mal angestellt wurde, unentschieden lassen, ob diese sonst nicht recht wahrscheinliche Formel die richtigere ist.

Jodkupfer-Ammoniak.

Bekanntlich läßt sich ein Kupferjodid nicht auf gewöhnliche Weise darstellen, indem es sich sogleich in Jodür und freies Jod zerlegt. Indessen hat schon vor längerer Zeit Berthemot ein Kupferjodid-Ammoniak beschrieben ¹⁾, welches er erhielt, indem er zu einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd Jodkalium setzte, und den Niederschlag in warmem kaustischen Ammoniak auflöste, woraus die Verbindung nach dem Erkalten in blauen tetraëdrischen Krystallen anschoß. Nach seiner Angabe soll es sich in wenigem Wasser auflösen, durch eine größere Menge aber zersetzt, und ein grünes basisches Jodid abgeschieden werden.

Ich versuchte die Darstellung einer solchen Verbindung auf einem etwas anderen Wege. Kupferjodür wurde nämlich dargestellt theils durch Digestion von fein zertheiltem metallischen Kupfer mit Jod und Wasser, theils durch Fällung eines Gemenges von schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisenoxydul mit Jodkalium.

1) *Journ. de Pharm. XV*, p. 445.

Bringt man Kupferjodür in kaustische Ammoniakflüssigkeit, mit welcher ein Gefäß ganz angefüllt ist, und verschließt es schnell, so bleibt sie fast ungefärbt, und von dem Jodür scheint sich selbst beim Erwärmen nur wenig aufzulösen. Bleibt die Flüssigkeit jedoch der Luft ausgesetzt, so färbt sie sich allmählig, zuerst in den oberen Schichten, blau; beim Kochen löst sich dann das Jodür vollkommen zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf, und nur wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, und die Operation durch Erhitzen beschleunigt wird, scheidet sich zugleich ein braunes Pulver aus, welches sich in jeder Hinsicht wie Kupferoxyd verhält. Bei dieser Einwirkung des Ammoniaks auf das Kupferjodür bilden sich durch Oxydation Kupferjodid und Kupferoxyd, von denen ersteres sich mit dem Ammoniak verbindet und aufgelöst bleibt, letzteres dagegen, welches wahrscheinlich an und für sich in Ammoniak unauflöslich ist ¹⁾, sich bei hinreichender Menge abscheidet, was nur dann nicht der Fall ist, wenn das Ganze der Luft ausgesetzt bleibt, wobei das Ammoniak Gelegenheit hat, Kohlensäure anzu ziehen. Man könnte hier glauben, daß das Jodür sich in Jodid und Metall zerlege, welches letztere abgeschieden werde; allein dies ist bestimmt nicht der Fall, denn das Abgeschiedene kann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure augenblicklich zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst werden, welche kein Kupferchlorür enthält. Dennoch aber verbindet sich ein, wenn gleich geringer Theil des Kupferjodürs unmittelbar mit dem Ammoniak; denn beim Erkalten der blauen Flüssigkeit schlagen sich immer Krystalle nieder, welche farblos sind, aber an der Luft in wenigen Augenblicken blau werden. Ich habe sie nicht weiter untersucht, und nur gefunden, daß sie in erhitzter Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung geben, welche durch Wasser stark milchig wird, indem sich Kupferchlorür niederschlägt. Später, und insbesondere

1) Vergl. Berzelius, Lehrbuch, Bd. III S. 306.

auf Zusatz von Alkohol krystallisirt das Kupferjodid-Ammoniak in dunkelblauen prismatischen Krystallen.

Die Verbindung zersetzt sich an der Luft sehr leicht, wobei die blaue Farbe in eine grüne übergeht. Dasselbe geschieht durch Wasser; es scheidet sich ein grünes flockiges Pulver aus, während die Flüssigkeit blau gefärbt ist und einen Theil der Verbindung unzersetzt aufgelöst enthält, wenn man nur wenig Wasser genommen hat; sie trübt sich in diesem Fall durch einen ferneren Zusatz desselben. Durch Salpetersäure wird Kupferjodür gefällt und Jod in Freiheit gesetzt. Das zuvor erwähnte grüne Pulver ist ein basisches Kupferjodid-Ammoniak, und verhält sich gegen Salpetersäure ganz eben so. Beim Erhitzen liefert es viel Wasser, ein wenig Ammoniak, während Jodwasserstoff-Ammoniak sublimirt, und ein braunrother, Kupferjodür enthaltender Rückstand bleibt.

Um die Zusammensetzung des blauen krystallisirten Kupferjodid-Ammoniaks näher zu bestimmen, wurden 1,105 Grm. des zwischen Papier möglichst schnell getrockneten Salzes in einem Kolben mit verdünnter Kalilauge gekocht, und das entweichende Ammoniak in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Nach dem Abdampfen im Wasserbade und sorgfältigem Trocknen blieben 0,573 Salmiak zurück, welcher vollkommen flüchtig war und 0,1031 Ammoniak entspricht. Das abgeschiedene Kupferoxyd betrug 0,239, = 0,1907 Kupfer, und aus dem Filtrat konnten, nach Zusatz von Salpetersäure, vermittelst Silberauflösung noch 1,22 Jodsilber gefällt werden, welche 0,6574 Jod enthalten. Hiernach besteht das Salz aus:

Kupfer	17,266	} 76,764
Jod	59,498	
Ammoniak	16,609	
Wasser (als Verlust)	6,627	
	<hr/> 100.	

Dieses Resultat kann in doppelter Beziehung nicht ganz richtig seyn, einerseits weil das Salz nicht vollkommen trocken war, was sich ohne Zersetzung nicht hätte erreichen lassen, und wodurch der Wassergehalt zu hoch ausfallen mußte, und sodann, weil beim Sättigen mit Salpetersäure etwas Jod frei wurde, wodurch dessen Menge zu gering bestimmt wurde. Doch stehen die gefundenen Zahlen folgenden berechneten am nächsten:

Kupfer	1 At.	15,720	} 78,486
Jod	2 -	62,766	
Ammoniak	4 -	17,042	
Wasser	1 -	4,472	
		<hr/>	
		100	

wonach die Verbindung durch $\text{CuJ} + 2\text{NH}^3 + \text{H}$ bezeichnet wird, und durch ihren Wassergehalt vor allen ähnlichen sich auszeichnet.

Was ihr Verhalten beim Erhitzen anbetrifft, so wird sie zuerst grün, es entweichen Wasser und Ammoniak, während Jodwasserstoff-Ammoniak sublimirt; der Rückstand fulminirt lebhaft, und schmilzt zu einer braunrothen Masse von Kupferjodür.

1,438 Grm. Kupferjodür, einem Strom von Ammoniakgas ausgesetzt, erhitzten sich von selbst, nahmen eine bräunliche Farbe an, und hatten ihr Gewicht um 0,305 vermehrt; mithin verbinden sich 100 Th. Kupferjodür mit 19,728 Th. Ammoniak, oder die Verbindung besteht in 100 aus:

		Atome.	Rechnung.
Kupferjodür	83,52	1	84,68
Ammoniak	16,48	4	15,32
		<hr/>	
		100.	

Sie ist mit $\text{CuJ} + 2\text{NH}^3$ zu bezeichnen. Beim Erhitzen verliert sie alles Ammoniak wieder.

Jodblei-Ammoniak.

Weder durch Digeriren von Jodblei mit Ammoniak, noch durch ähnliche Behandlung von Kaliumbleijodid konnte auf nassem Wege eine Verbindung erhalten werden.

1,266 Grm. Jodblei nahmen 0,091 Ammoniakgas auf, und bildeten eine Verbindung von weißer Farbe, in welcher 100 Th. Jodblei mit 7,19 Th. Ammoniak verbunden sind, oder welche besteht aus:

		Atome.	Rechnung.
Jodblei	93,30	1	93,05
Ammoniak	6,70	2	6,95
	<hr/> 100.		<hr/> 100.

Sie ist also $=\text{PbJ} + \text{NH}^3$, verliert an der Luft das Ammoniak vollständig, bleibt aber in Wasser weiß, wobei sie jedoch zersetzt wird, indem die Flüssigkeit Jodwasserstoff-Ammoniak, aber kein Blei enthält, und der Rückstand nach vollständigem Aussüßen sich als Bleioxyd mit wenig Jodblei gemengt (verbunden?) zu erkennen giebt.

Jodwismuth und Jodwismuth-Ammoniak.

Erwärmt man ein Gemenge von 1 Atomgewicht Wismuthpulver und 2 Atomgewichten Jod, so verbinden sich beide unter Wärmeentwicklung, wobei viel Jod verflüchtigt wird, und man erhält eine graue spröde Masse, welche überschüssiges Wismuth enthält, und durch Wasser in geringem Grade zersetzt wird, indem das letztere etwas Jodwasserstoffsäure, aber kein Wismuth aufnimmt.

Bekanntlich entsteht in einer Auflösung eines Wismuthsalzes durch Jodkalium ein dunkelbrauner Niederschlag von dem Ansehen des Bleisuperoxyds. Es ist hierbei ganz gleichgültig, ob man die Auflösung des Wis-

muthsalzes durch Zusatz von Essigsäure beim Verdünnen klar erhält, oder ob man sie durch Chlorwasserstoffsäure zuerst klar macht, und dann durch Zusatz von Wasser basisches Chlorwismuth fällt; denn letzteres wird vom Jodkalium augenblicklich zerlegt. Dieses braune Jodwismuth ist in der Regel krystallinisch, es wird beim Ausfüßen in gewissem Grade zersetzt und färbt sich an der Oberfläche röthlichbraun; doch läßt es sich gut trocknen. Die abgeschiedene Flüssigkeit ist gelb gefärbt und enthält etwas Jodwismuth aufgelöst.

Es wird allgemein für eine basische Verbindung gehalten. Ich versuchte die Analyse nach zwei Methoden.

I. 1,055, welche bei 100° getrocknet waren (wobei sie nur Spuren von Feuchtigkeit verloren), wurden mit überschüssiger Kalilauge eine Zeit lang gekocht, wobei sie eine gelbe Farbe annahmen. Nach dem Filtriren, Aussüßen und Erhitzen wurden 0,472 Wismuthoxyd erhalten, welches sich aber bei näherer Untersuchung noch sehr jodhaltig erwies. Deswegen wurden 0,418 desselben in Königswasser aufgelöst und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt; das getrocknete Schwefelwismuth war = 0,413, entsprechend 0,3366 Wismuth, was für die ganze Verbindung einen Gehalt von 0,380 desselben anzeigt.

II. 0,901 wurden durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt; das schwefelsaure Wismuthoxyd wog 0,562 (= 0,335 Metall). Zur Sicherheit wurde es mit Salpetersäure und Wasser aufgelöst, und mit kohlensaurem Ammoniak unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln gefällt. Auf diese Art ergaben sich 0,372 geglähtes Oxyd, = 0,3343 Wismuth.

Nach beiden Versuchen enthält die Verbindung:

	I.	II.
Wismuth	36,019	37,105 Proc.

Die Menge des Jods läßt sich nicht genau bestim-

men; ein unvollkommener Versuch zeigte, daß sie etwas mehr als 60 Proc. beträgt. Hiernach ist diese Verbindung in der That *keine basische, sondern neutrales Jodwismuth*, BiJ ; denn ein solches besteht, der Rechnung zufolge, aus:

Wismuth	35,96
Jod	64,04 ¹⁾
	<hr/> 100.

Ich habe nur das Verhalten dieses Jodürs zum Ammoniakgase untersucht. 0,747 erwärmt sich darin von selbst, wurden ziegelroth, und hatten zuletzt 0,071 Ammoniak aufgenommen, was für 100 Th. des Wismuthsalzes 9,505 Th. ausmacht, und wonach die Zusammensetzung in 100 ist:

		Atome.	Rechnung.
Jodwismuth	91,32	1	92,00
Ammoniak	8,68	2	8,00
	<hr/> 100.		<hr/> 100.

Es ist folglich $\text{BiJ} + \text{NH}^3$. Von Wasser erleidet diese Verbindung eine theilweise Zersetzung, und obgleich sich ihre Farbe nicht sehr ändert, so enthält die Flüssigkeit doch Jodwasserstoff-Ammoniak.

Zinnjodür und Zinnjodür-Ammoniak.

Das Zinnjodür erhält man, wie bekannt, leicht durch Erhitzen der Bestandtheile, und zwar in dem Verhältniß von 1 Th. Zinn gegen 2 Th. Jod. Die Einwirkung ist sehr heftig und von einer Feuererscheinung begleitet; das Product ist von orangerother Farbe. Es wird die-

1) Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, auf ein typographisches Versehen im 5ten Bande von Berzelius Lehrbuch, S. 251, aufmerksam zu machen, woselbst das Atomgewicht und die procentische Zusammensetzung des Jodwismuths dem Namen des Jodbenzoyls gegenüber gestellt worden ist.

ses Jodür durch Wasser, besonders in der Wärme, leicht zersetzt, indem sich Zinnoxhydhydrat als weißes flockiges Pulver abscheidet, und die Flüssigkeit, aufser einer Spur von Zinn, nur Jodwasserstoffsäure enthält.

0,958 Grm. dieser Verbindung, mit ein wenig metallischem Zinn gemengt, erhitzten sich in trockenem Ammoniakgas, wurden weiß und nahmen um 0,194 an Gewicht zu. Um die Quantität des beigemengten Zinns bestimmen und abziehen zu können, wurde die so erhaltene Verbindung in Wasser gebracht, wobei sie sich zersetzte, indem das abgeschiedene Zinnoxhyd mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen wurde, löste es sich bis auf 0,03 metallisches Zinn auf. Nach Abzug derselben haben 0,928 Zinnjodür 0,194 Th. Ammoniak, oder 100 Th. des ersteren 20,9 Th. aufgenommen, so dafs die Verbindung enthält:

		Atome.	Rechnung.
Zinnjodür	82,71	1	84,37
Ammoniak	17,29	4	15,63
	<hr/> 100.		<hr/> 100.

Sie ist $= \text{SnJ} + 2\text{NH}^3$.

Jodsilber-Ammoniak.

Es gelang nicht, auf nassem Wege eine derartige Verbindung hervorzubringen.

1,75 getrocknetes, nicht geschmolzenes Jodsilber absorbirten unter freiwilliger Erwärmung 0,063 Ammoniak, und nahmen eine weiße Farbe an. 100 Th. nehmen mithin 3,6 Th. Ammoniak auf, und die Zusammensetzung dieser Verbindung ist in 100:

		Atome.	Rechnung.
Jodsilber	96,52	1	96,47
Ammoniak	3,48	1	3,53
	<hr/> 100.		<hr/> 100.

Sie ist $\text{AgJ} + \text{NH}^3$, oder richtiger $2\text{AgJ} + \text{NH}^3$. An der Luft verliert diese Verbindung in kurzer Zeit den Ammoniakgehalt, und die gelbe Farbe des Jodsilbers kehrt zurück. In Wasser erfolgt dieselbe Zersetzung.

Ueber das Verhalten des Quecksilberjodids zum Ammoniak.

Von allen Jodmetallen, welche ich untersucht habe, ist das Quecksilberjodid dasjenige, welches in seinem Verhalten zum Ammoniak von der allgemeinen Regel abweicht, und zur Bildung mehrfacher Verbindungen vorzugsweise geneigt ist.

Was zunächst das Verhalten dieses Jodids im trocknen Ammoniakgase anbelangt, so ist es durch die Versuche von H. Rose entschieden, daß es bei dieser Gelegenheit 1 Doppelatom Ammoniak aufnimmt und eine weißse Verbindung darstellt, von welcher an der Luft in kurzer Zeit alles Ammoniak entweicht, und das Jodmetall mit rother Farbe zurückbleibt ¹⁾.

Ueber die Wirkung der Ammoniakflüssigkeit auf Quecksilberjodid sind dagegen nur wenige unvollständige Beobachtungen bekannt geworden. So bemerkten Caillot und Corriol ²⁾, daß hierbei das Jodid eine weißse Farbe annahm, ein Theil sich auflöste und ein anderer sich mit rothbrauner Farbe niederschlug. Durch freiwilliges Verdampfen der Flüssigkeit schieden sich weißse nadelförmige Krystalle aus, welche an der Luft sehr bald durch Ammoniakverlust roth wurden. Die Flüssigkeit, aus welcher die Krystalle sich abgesetzt hatten, enthielt, nach ihren Versuchen, noch Jodquecksilber und Jodwasserstoff-Ammoniak. Es ist bei dieser Untersuchung weder die Natur der weißen Krystalle, noch des braunen Körpers durch Versuche ermittelt worden.

1) Diese Annalen, Bd. XX S. 161.

2) *Journ. de Pharm.* 1823, p. 381, und Schweigger's Journal, Bd. XXXIX S. 379.

Eine unvollständige Beobachtung über diesen Gegenstand, die nichts Neues darbietet, hat Böttger mitgetheilt ¹).

Unter diesen Umständen schien es mir von Interesse zu seyn, mit Rücksicht auf die sehr interessanten Resultate, welche Kane's und Ullgren's Arbeiten neuerlich in Betreff der aus der gegenseitigen Einwirkung von Quecksilberchlorid und Ammoniak entstehenden Producte geliefert haben, das Verhalten der entsprechenden Jodverbindung genauer zu untersuchen.

Wenn man Quecksilberjodid mit Ammoniakflüssigkeit *bei gewöhnlicher Temperatur* in Berührung bringt, so erfolgt anfangs keine sichtbare Veränderung. Nach einiger Zeit wird indess die Farbe des Jodids blasser, und endlich verwandelt es sich ganz in eine weißse Substanz, welche eine unmittelbare Verbindung von Quecksilberjodid und Ammoniak ist. Ihre Bestandtheile sind aber so lose mit einander verbunden, dafs sie, gleich der auf trockenem Wege dargestellten, an der Luft in einigen Stunden den ganzen Ammoniakgehalt verliert und reines Quecksilberjodid hinterläßt.

Ganz dieselbe Verbindung erhält man, wenn zu einer Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, Jodnatrium oder Jodwasserstoff-Ammoniak Ammoniak gesetzt wird, wobei sie sogleich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers niedergeschlagen wird. So wie an der Luft, so wird sie auch durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt. Sie enthält, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, nur halb so viel Ammoniak, als die auf trockenem Wege dargestellte.

I. 1,459 Grm. wurden gelinde erhitzt, sie hinterliefsen 1,388 Jodid, und lieferten 0,016 Wasser, welches in Kalihydrat aufgefangen wurde, und von unvollkommenem Trocknen herrührte, wie es bei einer so leicht zersetzbaren Verbindung nicht anders möglich ist.

1) Journal für pract. Chemie, Bd. VIII S. 481.

II. 1,678 lieferten auf gleiche Art 1,61 Jodid und 0,01 Wasser.

Hiernach enthält die Verbindung:

	I.	II.
Quecksilberjodid	95,133	95,947
Wasser	1,097	0,595
Ammoniak	3,770	3,458
	<hr/> 100	<hr/> 100

oder nach Abzug des Wassers:

	I.	II.
Quecksilberjodid	96,49	96,52
Ammoniak	3,51	3,48
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Dem zufolge enthält sie auf 1 At. Quecksilberjodid ein einfaches Atom Ammoniak, $\text{HgJ} + \text{NH}^3$, oder besser $2\text{HgJ} + \text{NH}^3$; denn die danach berechnete Zusammensetzung ist:

Quecksilberjodid	96,37
Ammoniak	3,63
	<hr/> 100.

Verwickelter wird aber der Vorgang, wenn man Quecksilberjodid mit Ammoniakflüssigkeit erhitzt. Es wird zuerst heller, fast weiß, aber schnell, schon bei etwa 60°C . geht die Farbe in Braun über, welches gegen den Siedepunkt der Flüssigkeit dunkel, dem Kermes ähnlich wird, und sich bei fortgesetztem Kochen nicht weiter ändert. Während des Erkalteus setzt die gelb gefärbte Flüssigkeit lange, nadelförmige, weißse Krystalle von dem so eben beschriebenen Quecksilberjodid-Ammoniak ab.

Bei diesem Vorgange sehen wir also einen Theil des Jodids sich mit dem Ammoniak unmittelbar verbinden, und in diesem Punkte weicht das Verhalten des

Jodids von dem des Chlorids ab, bei welchem wir auf nassem Wege, bis jetzt wenigstens, die Bildung einer solchen Verbindung nicht bemerkt haben. Ferner aber wird ein dunkelbrauner Körper gebildet, welcher, wie ich mich bemühen werde, zu zeigen, eine Amidverbindung ist, jedoch nicht dem *Mercurius praecipitatus albus* analog zusammengesetzt, sondern der aus diesem durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien entstehenden gelben basischen Verbindung, mithin aus Quecksilberjodid, Quecksilberoxyd und Quecksilberamid. Wenn aber eine solche Verbindung entstehen soll, so muß gleichzeitig Jodwasserstoffsäure gebildet werden, und dies ist in der That der Fall; denn wenn man die Ammoniak- und die Amidverbindung abgeschieden hat, und die Flüssigkeit verdunstet, so krystallisirt zuletzt Jodwasserstoff-Ammoniak, von dem ein Theil mit einer gewissen Quantität des Jodids zu einem schon von Boullay anderweitig beschriebenen Doppelsalze vereinigt ist.

Die Darstellung der braunen Amidverbindung im reinen Zustande erfordert jedoch einige Vorsichtsmaßregeln. Da nämlich das gleichzeitig gebildete Quecksilberjodid-Ammoniak so schwerlöslich ist, daß es schon aus der noch heißen Flüssigkeit auszukrystallisiren anfängt, so muß man dieselbe unmittelbar nach dem Kochen abgießen, was leicht geschehen kann, weil die neue Verbindung wegen ihrer Schwere sich sehr bald zu Boden setzt. Man muß alsdann von Neuem Ammoniak hinzusetzen, zum Kochen erhitzen, abgießen, und dies so oft wiederholen, als das abgegossene Ammoniak beim Erkalten Krystalle von Quecksilberjodid-Ammoniak absetzt. Ich habe ein 5- bis 7maliges erneuertes Aufgießen von Ammoniak nöthig gefunden. Hat man diese Vorsicht nicht gebraucht, so enthält die braune Verbindung mehr oder weniger Jodid-Ammoniak, und in Folge dessen bemerkt man beim Trocknen rothe Punkte von Jodid darin. Außerdem ist zu bemerken, daß die Am-

moniakflüssigkeit concentrirt und in ziemlicher Menge angewandt werden muß, weil sich sonst jene schwerlösliche Verbindung in noch größerer Menge abscheidet.

Der neue Körper besitzt eine braune, bisweilen sich in's Purpurrothe neigende Farbe, ist an der Luft unveränderlich, läßt sich mindestens bis 180° C. erhitzen, ohne etwas anderes als eine Spur hygroskopischen Wassers abzugeben, und entwickelt, mit Kalilauge gekocht, *keine Spur von Ammoniak*. Erhitzt man ihn dagegen mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, so wird eine ziemliche Menge Ammoniak frei; er zeigt also in dieser Beziehung genau dasselbe Verhalten, wie die gelbe basische Verbindung des weißen Präcipitats.

Beim Ausschlufs der Luft in einer kleinen Retorte erhitzt, schmilzt er zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, indem eine kleine Menge Wasser sich zeigt. Er wird zersetzt; Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber sublimiren, es entwickelt sich Ammoniak und Stickgas, und es bleibt kein Rückstand. Bei diesem Proceß zeigt die Masse in der Retorte ein lebhaftes Fulminiren mit blauem Licht.

In Chlorwasserstoffsäure löst sich diese Verbindung beim Erwärmen ziemlich leicht auf, und giebt eine farblose Flüssigkeit, welche im concentrirten Zustande beim Erkalten hellgelbe Krystalle von dem von Boullay zuerst beschriebenen Doppelsalze aus Quecksilberchlorid und Jodid ($\text{HgCl} + \text{HgJ}$), daneben aber auch Krystalle von reinem Jodid absetzt. (Genau dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Erkalten einer Flüssigkeit, welche erhalten wird, indem man Quecksilberoxyd in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure auflöst und in der Wärme Quecksilberjodid in dieselbe einträgt.)

Um die Zusammensetzung dieses Körpers auszumitteln, wurden mehrfache Versuche angestellt, welche jedoch nur die Menge des Quecksilbers und des Ammoniaks ergeben, da eine Bestimmung des Jods sich nicht

ausführen liefs. Ich will auferdem noch bemerken, dafs die anzuführenden Bestimmungen mit einem zu verschiedenen Zeiten dargestellten Präparat unternommen sind, und dafs es stets zuvor bei einer Temperatur von 120° C. getrocknet wurde, wobei sich, da es nur wenig hygroskopisch ist, zuweilen gar kein Gewichtsverlust zu erkennen gab.

I. 1,11 Grm. wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und mit einem Zusatz von Salpetersäure einige Zeit erhitzt, um einen Theil des Jods auszutreiben, worauf durch die hinreichend verdünnte Auflösung ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wurde. Der anfangs entstehende orangefarbige Niederschlag (schwefelbasisches Quecksilberjodid) verwandelt sich erst spät in schwarzes Schwefelquecksilber, welches, scharf getrocknet, 1,007 betrug. Hier, wie in den folgenden Versuchen, war immer etwas freier Schwefel beigemischt, welcher von der Einwirkung des freigewordenen Jods auf einen Theil des Schwefelwasserstoffs herrührt. Um die wahre Menge des Quecksilbers zu erhalten, mufste deshalb die des Schwefels noch besonders bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden 0,968 von dem erhaltenen Schwefelmetall mittelst Königswasser oxydirt, wobei sich 0,181 Schwefel abschieden, und durch Chlorbaryum 0,102 schwefelsaure Baryterde erhalten wurde, welche $=0,014$ Schwefel, dessen ganze Menge auf 0,195 erhebt. Das Quecksilber beträgt mithin 0,773 in 0,968 Schwefelmetall, oder 0,804 in der gesammten Menge desselben, $=72,441$ Proc.

II. 1,231 wurden auf gleiche Weise behandelt, und nur die Anwendung der Salpetersäure vermieden. Das Schwefelquecksilber wog 1,057, dessen Quecksilbergehalt $=0,912$ oder 74,090 Proc., welche Zahl jedoch jedenfalls zu hoch ist, indem in diesem einen Versuche der Schwefel nicht besonders bestimmt wurde. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Bestimmung des Ammoniaks im Wasserbade zur Trockne

gebracht, wieder aufgelöst und mit Platinchlorid vermischt. Es zeigte sich indessen hierbei, daß noch Jod vorhanden war, in Folge dessen der gefällte Platinsalmiak mit einem schwarzbraunen Niederschlage gemengt erschien, der vermutlich aus Jodplatin bestand. Er wurde mit Alkohol so lange gewaschen, bis dieser farblos ablief, und durch Glühen zersetzt, wobei 0,246 metallisches Platin hinterblieben, während etwas Jod sich verflüchtigte. Da 0,246 Platin 0,04278 Ammoniak entsprechen, so macht dies 3,475 Proc. aus, wiewohl diese Zahl zu groß ist, da das beigemengte Jodplatin nicht abgeschieden werden konnte, und die Ammoniakbestimmung folglich auf diesem Wege bei der Jodverbindung nicht anwendbar ist, während sich Kane bei denen des Chlors dieser Methode mit Vortheil bedient hat.

III. 1,773 mit Königswasser zerlegt, lieferten 1,623 Schwefelquecksilber, worin die Untersuchung 0,328 Schwefel nachwies, so daß das Quecksilber 1,289 oder 72,713 Proc. beträgt.

IV. Um den Ammoniakgehalt genau zu bestimmen wurden 2,125 mit einem Ueberschuß von Schwefelbaryumauflösung so lange gekocht, bis alles Ammoniak ausgetrieben war, welches in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen wurde. Nachdem sie im Wasserbade abgedampft worden, wurde der Rest mit Platinchlorid behandelt, und ein Niederschlag erhalten, der nach dem Glühen 0,385 Platin hinterließ, entsprechend 0,6695 oder 3,15 Proc. Ammoniak. Das Schwefelquecksilber wog nach dem Auswaschen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Trocken 1,589. Beim Auflösen in Königswasser zeigte sich eine Beimengung von 0,0317 schwefelsauren Baryts, nach deren Abzug das Schwefelmetall nur 1,5573 beträgt, worin die fernere Untersuchung 0,2158 Schwefel nachwies, so daß 1,3415 Quecksilber vorhanden waren. Dies macht 63,16 Proc. der Verbindung aus, also 10 Proc. weniger als nach allen übrigen Ver-

suchen, was nur darin seinen Grund haben konnte, daß das Fehlende von dem überschüssigen Schwefelbaryum aufgelöst worden war, ungeachtet diejenigen Chemiker, welche früher derartige Analysen angestellt haben, dieses Umstandes nicht erwähnen. Wohl aber wird diese Vermuthung, welche der folgende Versuch bestätigt hat, schon durch die Existenz eines von Brunner entdeckten Salzes, $\text{K} + \text{Hg} + 5\text{H}$, sehr wahrscheinlich, worin das Schwefelquecksilber ohne Zweifel das elektro-negative Element vorstellt.

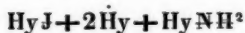
V. Es wurden daher 3,04 Grm. auf's Neue ebenfalls so behandelt. Das durch Erhitzen des Platinsalziaks gewonnene Platin betrug 0,547, = 0,094 oder 3,093 Proc. Ammoniak. Das gefällte Schwefelquecksilber wurde abfiltrirt, und die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei sich ein Gemenge von Schwefelquecksilber und Schwefel niederschlug, welches dem ersteren hinzugefügt wurde, worauf das Ganze nach dem Trocknen 2,615 betrug. Als 2,543 desselben durch Oxydation mit Königswasser etc. untersucht wurden, so fand sich, daß ihnen 0,017 schwefelsaurer Baryt beigemengt war, und der Gehalt an Schwefel 0,465 betrug. Wird dies auf's Ganze berechnet, so ergibt sich das Quecksilber zu 2,1191 oder 69,707 Proc. Es darf nicht befremden, daß unter diesen Umständen, bei einer so viele Umwege erfordernden Methode der Quecksilbergehalt etwas zu niedrig ausfällt. (Wenn man das Schwefelquecksilber, um es zu oxydiren, mit concentrirter Salpetersäure und sodann mit Chlorwasserstoffsäure übergießt, so bemerkt man, daß der Schwefel sich zum großen Theil abscheidet, und nur schwierig von einem Antheil Schwefelquecksilber, welches er einhüllt, zu befreien ist. Wendet man hingegen *rauchende* Salpetersäure an, so scheidet sich in der Regel gar kein Schwefel ab, und wenn dies der Fall ist, so erscheint er in rein gelben Tropfen, wobei man zugleich

bemerkt, daß auf Zusatz der ersten Portionen Chlorwasserstoffsäure ein Theil des schwarzen Schwefelmetalls sich in Zinnober verwandelt.)

Nachstehende Uebersicht zeigt eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Quecksilber	72,441	74,090	72,713	—	69,707
Ammoniak	—	3,475	—	3,15	3,093

Berücksichtigt man die Bildung dieses Körpers, welche derjenigen analog ist, wodurch die gelbe basische Chlorverbindung entsteht, mit welcher er außerdem die größte Uebereinstimmung in seinen Eigenschaften zeigt, so darf man schliessen, daß er eine Verbindung von *Quecksilberjodid*, *Quecksilberoxyd* und *Quecksilberamid* sey, welche, nach Analogie der Chlorverbindung, durch



bezeichnet wird. Das berechnete Resultat ist in diesem Fall:

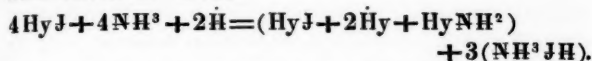
Quecksilber	71,873	} = 3,044 Ammoniak
Jod	22,421	
Stickstoff	2,513	
Wasserstoff	0,354	
Sauerstoff	2,839	

100.

Eine dem weissen Präcipitat selbst entsprechende Verbindung, $=\text{HyJ} + \text{Hy}\text{NH}^2$, würde dagegen 58,696 Quecksilber und 4,973 Proc. Ammoniak erfordern, also von den erhaltenen Resultaten sehr abweichen. Sie scheint nicht darstellbar zu seyn.

Wird diese Vorstellung von der Natur des Präparats zu Grunde gelegt, so beruht seine Bildung darauf, daß 4 At. Quecksilberjodid, 4 Doppelatome Ammoniak und 2 At. Wasser sich gegenseitig zu 1 At. der basi-

schen Amidverbindung und 3 At. Jodwasserstoff-Ammoniak zersetzen. Denn:



Da es indess von Wichtigkeit ist, den Gehalt dieser Verbindung an Quecksilberoxyd durch den Versuch nachzuweisen, so versuchte ich, sie in trockenem Chlorwasserstoffgas zu erhitzen, wie es Ullgren beim weissen Präcipitat, freilich zu dem gerade entgegengesetzten Zweck, gethan hat; denn man durfte glauben, dafs vermöge eines Sauerstoffgehalts sich Wasser bilden werde. Eine gewogene Menge der Verbindung wurde, nachdem sie sorgfältig getrocknet worden, im Wasserbade bei 100° der Wirkung des Gases ausgesetzt; sie färbte sich dabei an einigen Stellen gelb, und es gingen weisse Dämpfe in eine als Vorlage dienende Flasche über. Als die Wirkung des Gases bei dieser Temperatur aufzuhören schien, wurde die Masse stärker erhitzt, wobei sie zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmolz und sich zuletzt vollständig verflüchtigte. Die nächsten Theile des Apparats waren mit einem gelben und rothen pulverigen Sublimate bedeckt. Während des ganzen Verlaufes dieser Operation liefs sich nun freilich eine Bildung von Wasser oder tropfbarflüssiger Chlorwasserstoffsäure nicht mit Sicherheit erkennen; allein, wenn eine solche auch wirklich stattfand, so mußte sie bei der geringen Menge Wassers, welche der Theorie nach entstehen kann, kaum wahrzunehmen seyn, da der ganze Apparat sich von Anfang an mit undurchsichtigen Dämpfen erfüllt, und die ganze, als lockeres Pulver sublimirende Masse eine geringe Menge Feuchtigkeit leicht absorbiren kann. Was übrigens dieses Sublimat anbelangt, so zeigte die nähere Untersuchung, dafs es aus Quecksilberjodid-Ammoniak, Quecksilberchlorid, Chlor- und Jodwasserstoff-Ammoniak bestand.

Wenn dieser Versuch zu keinem entscheidenden

Resultat führte, so liefs sich ein solches mit mehr Erfolg von der blofsen Einwirkung der Hitze auf die Verbindung erwarten. Schon oben wurde ihr Verhalten in dieser Beziehung angegeben, und dabei bemerkt, dafs sie selbst im gut getrockneten Zustande beim Erhitzen etwas Wasser liefert. Bei dieser Zersetzung wird kein Jodwasserstoff-Ammoniak gebildet; denn das, was sublimirt, tritt an Wasser nichts Auflösliches ab, und ist ein Gemenge von Quecksilberjodid und Metall. Da sich indessen stets auch freies Ammoniak unter den gasförmig entweichenden Producten findet, so kann dies nur dadurch geschehen, dafs ein Theil des Amids in Ammoniak und Stickgas zerfällt, wodurch die Menge des Wassers, welches sich gleichzeitig bildet, um ein Bedeutendes vermindert werden kann, wiewohl dann andererseits etwas Sauerstoffgas entweichen müfste.

Ich glaubte, die Analyse dieser Amidverbindung dadurch controliren zu können, dafs ich die Quantitäten Jodid und Metall, welche bei der erwähnten Zersetzung in der Hitze erhalten werden, gesondert zu bestimmen versuchte. Zu dem Ende wurde die sublimirte Masse mit Kalium zusammengerieben; allein es zeigte sich, dafs das Jodid unter Feuererscheinung vom Kalium zerlegt, und Jodkalium und metallisches Quecksilber gebildet werden.

Beim Erhitzen in Wasserstoffgas verhielt sich die Amidverbindung ganz wie beim Erhitzen für sich, so wie auch Quecksilberjodid in diesem Gase ohne Zersetzung sublimirt.

Ungeachtet nun durch diese Versuche die Gegenwart des Sauerstoffs, wie ich glaube, nicht mit genügender Evidenz dargethan wird, so sprechen doch, aufser der Uebereinstimmung der Analysen mit der Formel, mehre Gründe für die darin angenommene Zusammensetzung. Zunächst die Art der Bildung dieses Körpers, bei Gegenwart von überschüssigem Alkali und unter fort-

dauerndem Kochen, so wie der Umstand, daß derselbe durch Erhitzen mit ätzender Kalilauge durchaus nicht verändert wird. Ferner wird in diesem Fall kein Ammoniak entwickelt, was mit dem Verhalten der analogen basischen Chlorverbindung übereinkommt, während der weiße Präcipitat selbst bekanntlich in diesem Fall einen Theil des Ammoniaks verliert.

Endlich hat schon Kane die Beobachtung gemacht, daß die basische Chlorverbindung beim Digeriren mit Jodkaliumlösung braun wird und Ammoniak entwickelt, während der weiße Präcipitat in gleichem Fall Quecksilberjodid bildet. Jener braune Körper ist unsere in Rede stehende Verbindung, und würde sich bei diesem Prozesse weiter nichts als Chlorkalium bilden, so wäre ihre Zusammensetzung keinem Zweifel unterworfen. Allein es wird gleichzeitig Ammoniak frei, was auf den ersten Anblick befremden muß.

Bei den in dieser Beziehung angestellten Versuchen fand ich jene Angabe Kane's richtig; allein es ergab sich, daß das Freiwerden von Ammoniak gewissermaßen ein secundärer Vorgang ist, und durch die Einwirkung des überschüssigen Jodkaliums auf die schon gebildete Amidverbindung bedingt wird. Wird letztere auf dem früher beschriebenen Wege dargestellt und im trocknen Zustande mit Jodkaliumlösung digerirt, so entwickelt sich gleichfalls Ammoniak, indem sich, wenn ein Ueberschuß von Jodkalium angewendet wird, alles zu einer gelblichen Flüssigkeit (Kalium-Quecksilberjodid) auflöst. Ganz dasselbe erfolgt, wenn man statt der braunen Jodverbindung die gelbe basische Chlorverbindung wählt. In allen diesen Fällen muß das Quecksilberoxyd und das Quecksilberamid in Jodid verwandelt werden, wobei der Sauerstoff des Oxyds das Kalium zu Kali oxydirt, wie denn in der That die Flüssigkeit stark alkalisch wird, und durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft die Gegenwart von freiem Alkali darthut. Das

Quecksilberamid dagegen zerlegt sich mit dem Jodkalium unter Mitwirkung der Elemente des Wassers so, daß Jodquecksilber, Kali und Ammoniak entstehen.

Diese Erklärung wird unterstützt durch das Verhalten des *Quecksilberoxyds* zur Jodkaliumlösung, welches sich in dieser beim Erwärmen unter Bildung von kautischem Kali und Jodquecksilber vollständig auflöst.

Bei dieser Gelegenheit muß ich bemerken, daß wenn man weißen Präcipitat oder dessen basische Verbindung mit einer concentrirten Auflösung von Chlorkalium oder Chlornatrium kocht, sich Ammoniak entwickelt, und die Flüssigkeit Quecksilber aufgelöst enthält, während dies bei Anwendung von reinem Wasser nicht der Fall war.

Da nach den Versuchen von Ullgren die basische Chlorverbindung durch Erhitzen von basischem Quecksilberchlorid ($\text{HyCl} + 3\text{Hy}$) in Ammoniakgas erhalten, und dadurch ihre Zusammensetzung leicht nachgewiesen werden kann, so suchte ich ein entsprechendes basisches Quecksilberjodid darzustellen, welches unter gleichen Umständen die braune Amidverbindung liefern müßte.

Die Darstellung eines solchen basischen Quecksilberjodids scheint indessen größeren Schwierigkeiten unterworfen zu seyn, und mehrere Methoden, welche versucht wurden, gaben negative, aber doch bemerkenswerthe Resultate.

Erhitzt man z. B. Quecksilberjodid mit einer Auflösung von Chlorkalk, so löst es sich darin auf, und bei eintretendem Kochen schlägt sich ein weißer gelatinöser Körper nieder, welcher sich als *basisch überjodsaure Kalkerde* zu erkennen gab. Die Flüssigkeit enthielt Quecksilberchlorid ¹⁾.

Quecksilberoxyd und Jodid, mit Wasser erhitzt, äußern keine Wirkung auf einander; auch beim Zusam-

1) Vermischt man eine Auflösung von Jodkalium oder Jodnatrium mit der von Chlorkalk, bis die Färbung wieder verschwindet, so krystallisirt nach dem Erkalten *jodsaure Kalkerde*.

menschmelzen beider Körper in dem richtigen Verhältnisse (1 At. Jodid und 3 At. Oxyd) entsteht keine feste Verbindung. Digerirt man Quecksilberoxyd mit Jod und Wasser, so scheidet sich nach einiger Zeit rothes Jodid in krystallinischer Form aus, während jodsaures Quecksilberoxyd als weißes Pulver beigemengt ist.

Ein genügenderes Resultat läßt sich erhalten, wenn man Quecksilberjodid mit verdünnter Kalilauge erhitzt. Es verwandelt sich dann in ein gelbbraunes Pulver, welches das basische Salz ist, oder vielmehr dasselbe in der Regel mit Quecksilberoxyd gemengt; denn es gelang nicht, das Oxy-Jodid frei davon zu erhalten. Indessen wird auch verhältnißmäßig wenig von diesem Product erhalten; denn das meiste Quecksilberjodid bleibt in dem sich bildenden Jodkalium aufgelöst. Es würde unnütz seyn, wenn ich hier die Versuche anführen wollte, vermittelt deren der Quecksilbergehalt in dem erhaltenen basischen Jodid bestimmt wurde; derselbe schwankte stets und betrug bald mehr, bald weniger, als die Rechnung für $\text{HyJ} + 3\text{Hy}$ giebt (72,9 Proc.), woraus deutlich genug hervorzugehen scheint, daß es zuweilen Jodid, zuweilen Oxyd beigemengt enthielt. Dessen ungeachtet liefs es sich aber anwenden, um in Ammoniak erhitzt zu werden.

Eine Portion wurde (nach vorgängigem Trocknen bei 120°) einem Strome von Ammoniak ausgesetzt, und während dem bis zu 180° C. erhitzt. Es entband sich etwas Wasser, und die gelbbraune Farbe verwandelte sich in die rothbraune der Amidverbindung. Nachdem das so erhaltene Product einige Zeit an der Luft gelegen hatte, wobei es unverändert blieb, wurde es mit Kalilauge gekocht, ohne daß Ammoniak sich gezeigt hätte. Als es aber auf gleiche Weise mit Schwefelbariumauflösung behandelt wurde, *entband sich eine reichliche Menge Ammoniak.*

Diese Versuche setzen, wie mich dünkt, die wahre Natur der aus Quecksilberjodid und Ammoniak entste-

henden Amidverbindung aufser Zweifel, indem sie bestätigen, daß dieser interessante Körper als eine Verbindung von Quecksilberjodid, Quecksilberoxyd und Quecksilberamid betrachtet werden muß.

Mit *Quecksilberjodür* wurden ebenfalls einige Versuche über die Wirkung des Ammoniaks auf dasselbe angestellt. Wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit jenem behandelt, so verwandelt es sich in ein schwarzes Quecksilberjodür-Ammoniak, welches aber beim Trocknen schon fast alles Ammoniak verliert und wieder grün wird. Kocht man das Jodür mit Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine schwärzliche Verbindung mit viel metallischem Quecksilber gemengt, während aus der Flüssigkeit Quecksilberjodid-Ammoniak anschießt. Die Leichtigkeit, mit der das Jodür sich in Jodid und Metall zerlegt, erschwert eine genauere Untersuchung der entstandenen Producte.

*X. Ueber die Zusammensetzung des Chlorits;
von F. Varrentrapp.*

Die neueren Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Chlorits sind von v. Kobell angestellt. Er machte zuerst zwei Analysen bekannt ¹⁾, die den Chlorit vom Zillerthale in Tyrol und von Achmatowsk bei Slatoust im Ural betrafen, und folgende Resultate gaben:

	Zillerthal.	Achmatowsk.
Talkerde	22,83	32,08
Eisenoxydul	15,00	5,10
Thonerde	21,81	18,72
Kieselerde	26,51	31,25
Wasser	12,00	12,63
	<hr/> 98,15	<hr/> 99,78.

Hiernach enthalten zwar beide Abänderungen dieselben Bestandtheile, doch in so verschiedenen Verhältnissen, dafs es nicht wahrscheinlich ist, dafs die Zusammensetzung beider durch ein und dieselbe Formel ausgedrückt werden könne, wiewohl v. Kobell mit der Annahme, dafs die Thonerde die Rolle einer Säure spiele und die Kieselerde ersetze, diefs versucht hat.

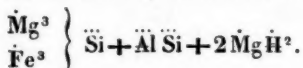
Dieser Umstand veranlafste Hrn. Prof. G. Rose, Hrn. Brüel, einen geschickten jungen Chemiker aus Klausthal, der im Winter 1837 bis 1838 in dem Laboratorium von Hrn. Prof. H. Rose sich mit chemischen Untersuchungen beschäftigte, zu einer Reihe von Analysen der verschiedenen Abänderungen des Chlorits aufzufordern, und theilte ihm dazu zuerst eine Varietät mit, welche im Zillerthale in Tyrol vorkommt, und in dün-

1) Karsten's Archiv, Bd. XII S. 42.

nen, aber drei bis vier Linien breiten sechseckigen Tafeln krystallisirt ist. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoffgehalt.	
Talkerde	= 32,564	12,604	} 5
Eisenoxydul	= 5,974	1,360	
Manganoxydul	= 0,011	0,002	
Thonerde	= 16,666	7,783	3
Kieselerde	= 31,466	16,346	6
Wasser	= 12,425	11,044	4

Diese Zusammensetzung stimmt fast vollständig mit der des Chlorits von Achmatowsk nach der Analyse von v. Kobell überein. Nimmt man an, daß die Sauerstoffmengen in dem oben angegebenen Verhältnisse stehen, so ist die Formel, durch welche die Zusammensetzung des krystallisirten Chlorits, sowohl von Achmatowsk, als vom Zillerthale, bezeichnet werden kann:



An der Untersuchung anderer Abänderungen des Chlorits wurde Hr. Brüel durch seine Abreise von Berlin verhindert, als ich daher im Winter 1838 in dem Laboratorium des Hrn. Prof. H. Rose mich mit chemischen Untersuchungen beschäftigte, übernahm ich, aufgefodert von Hrn. Prof. G. Rose, sehr gern die Fortsetzung dieser Arbeit, und untersuchte noch mehrere andere Abänderungen des Chlorits, die auch ich der Güte des letzteren verdanke.

Das Verfahren, welches ich bei diesen Analysen beobachtete, bestand in Folgendem:

Gut ausgesuchte reine Blättchen wurden so fein als möglich zerrieben und im Wasserbade zur Entfernung der hygroskopischen Feuchtigkeit erwärmt und dann stark geglüht, um auf diese Weise durch den Verlust das darin enthaltene, zur Zusammensetzung gehörige Wasser zu be-

stimmen. Durch vorläufige Versuche hatte ich jedesmal mich von der Abwesenheit von Flusssäure und Salzsäure überzeugt. Das geglühte Pulver liefs sich, wie von v. Kobell angegeben, zwar langsam, jedoch vollständig durch concentrirte Schwefelsäure, unvollständig aber nur durch Salzsäure zersetzen. Da ich bei dem mit Schwefelsäure zersetzten Minerale kein Alkali hatte auffinden können, so zog ich es vor durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron die Zersetzung zu bewirken, wobei ein weniger feines Pulver erfordert wird. Bei der blättrigen Structur der Chlorite bleiben, selbst nach langem Reiben, stets kleine Blättchen zurück, die durch Schlämen nicht leicht zu sondern sind, und von den Säuren nur sehr langsam zersetzt werden.

Das mit seinem drei- bis vierfachen Gewichte von kohlen-saurem Natron geschmolzene Mineralpulver wurde nun mit überschüssiger Salzsäure behandelt, darauf zur vollständigen Abscheidung der Kieselerde zur Trockne verdampft, mit etwas Salzsäure befeuchtet, mit Wasser übergossen und die Kieselerde abfiltrirt. Wegen der Anwesenheit einer so grofsen Menge von Talkerde wurde es nöthig die Thonerde und das Eisenoxyd durch doppelt kohlen-saures Kali zu fällen, worin die Magnesia aufgelöst bleibt. Thonerde und Eisenoxyd wurden auf die gewöhnliche Weise durch Kalilauge getrennt. Das abfiltrirte Eisenoxyd wurde wieder aufgelöst und mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt; die abfiltrirte Flüssigkeit war völlig frei von Magnesia wie von Mangan. Von diesem letzteren Metalle enthielten beide untersuchten Chlorite überhaupt nur Spuren, die sich indessen deutlich durch das Anlaufen des Platintiegels beim Schmelzen der Mineralien mit kohlen-saurem Natron und durch die Färbung der geschmolzenen Masse zu erkennen gaben. Die thonerdehaltige alkalische Flüssigkeit wurde so lange mit Salzsäure versetzt, bis die anfangs niederfallende Thonerde wieder völlig gelöst war, und dann mit kohlen-sau-

rem Ammoniak niedergeschlagen. Die abfiltrirte Thonerde wurde zur gänzlichen Befreiung von Kali noch feucht wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch kohlensaures Ammoniak gefällt. In der von der Thonerde und dem Eisenoxyd bei der Fällung mit doppelt kohlensaurem Kali erhaltenen Flüssigkeit wurde durch rasches Kochen in einem Glaskolben und dann Eindampfen in einer Platinschale die Magnesia gefällt. Nach dem Glühen und Wägen dieser wurde sie wieder aufgelöst, mit hinreichendem Salmiak versetzt, mit Ammoniak übersättigt und mit Oxalsäure auf einen etwaigen Gehalt an Kalkerde geprüft, die sich indessen nicht vorfand; dann wurde durch phosphorsaures Natron die Magnesia gefällt und mit ammoniakalischem Wasser ausgesüßt. Die abfiltrirte, mit Schwefelwasserstoff versetzte Flüssigkeit zeigte nur Spuren von Mangan.

Ich untersuchte auf die eben beschriebene Weise erstens die Abänderung von Achmatowsk ¹⁾, um auszumachen, ob die Uebereinstimmung der Analyse des schön krystallisirten Chlorits von demselben Fundorte durch v. Kobell und der durch Brüel untersuchten Varietät aus dem Zillerthale nicht etwa ihren Grund in einer Verwechslung der Etiquetten haben könne; zweitens eine Abänderung vom Gotthardt, welche in sechsseitigen, kuglig zusammengehäuften Tafeln mit braunem Titanit und Albit (Periklin) auf Klüften eines Gneises aufgewachsen vorkommt, und drittens den Chloritschiefer vom Pfitsch in Tyrol.

- 1) Eine genaue Beschreibung dieser Abänderung findet sich in dem zweiten Bande von G. Rose's sibirischer Reise, der nächstens dem Drucke übergeben werden wird.

1) Chlorit von Achmatowsk.

		Sauerstoffgehalt.	
Talkerde	= 33,972	12,15	} 5
Eisenoxydul	= 4,374	1,34	
Thonerde	= 16,966	7,92	3
Kieselerde	= 30,376	15,78	6
Wasser	= 12,632	11,23	4
	<hr/>	98,310.	

2) Chlorit vom Gotthardt.

		Sauerstoffgehalt.	
Talkerde	= 17,086	6,61	} 2
Eisenoxydul	= 28,788	6,55	
Thonerde	= 18,496	7,64	1
Kieselerde	= 25,367	13,18	2
Wasser	= 8,958	7,96	1
	<hr/>	98,698.	

3) Chloritschiefer vom Pfitsch in Tyrol.

Talkerde	= 41,54
Thonerde	= 5,44
Eisenoxyd	= 10,18
Kieselerde	= 31,54
Wasser	= 9,32
	<hr/>
	98,02.

Aus diesen Analysen ergibt sich, daß dem Chlorit von Achmatowsk in der That die Zusammensetzung zukomme, die schon v. Kobell angegeben hat, und daß diese mit der des Chlorits aus dem Zillerthale nach der Analyse von Brüel übereinstimmt; daß ferner der Chlorit vom Gotthardt in seiner Zusammensetzung, sowohl von den oben angeführten Abänderungen, als von dem von v. Kobell analysirten aus dem Zillerthale verschieden sey; und daß endlich der Chloritschiefer vom

Pfischthal eine von allen übrigen verschiedene Zusammensetzung habe.

Verhalten sich die Sauerstoffmengen des Chlorits vom Gotthardt wie die beigeschriebenen Zahlen, so würde seine Zusammensetzung durch die Formel:



auszudrücken seyn, welche Formel zwar sehr einfach ist, wobei indessen bemerkt werden muß, daß die gefundenen Sauerstoffmengen mit den nebengeschriebenen Zahlen nicht so gut übereinstimmen, wie bei dem Chlorite von Achmatowsk.

Die Zusammensetzung des Chloritschiefers stimmt so wenig mit der, die v. Kobell, wie auch früher Gruner gefunden, daß es vielleicht am besten ist, hier noch nicht die Aufstellung einer Formel zu versuchen, sondern erst noch eine größere Reihe von Analysen anzustellen.

Nachdem diese Analysen schon vollendet waren, erschienen in Erdmann's Journal ¹⁾ die neuen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Chlorite von v. Kobell. Die Analysen waren mit vier verschiedenen Abänderungen angestellt; nämlich:

- 1) mit dem Chlorit vom Schwarzenstein,
 - 2) mit dem Chlorit von Achmatowsk im Ural,
 - 3) mit dem Chlorit vom Zillerthale,
 - 4) mit dem Chlorit von Rauris,
- und haben folgende Resultate gegeben:

1) Journal für practische Chemie, von Erdmann und Marchand, Bd. XVI S. 470.

	1.	2.	3.	4.
Kieselerde	=32,68	31,14	27,32	26,06
Thonerde	=14,57	17,14	20,69	18,47
Talkerde	=33,11	34,40	24,89	14,69
Eisenoxydul	= 5,97	3,85	15,23	26,87
Manganoxydul	= 0,28	0,53	0,47	0,62
Wasser	=12,13	12,20	12,00	10,45
Unzersetzter Rückst.	= 1,02	0,85	—	2,24
	99,73	100,11	100,60	99,40

Der Sauerstoff beträgt in der:

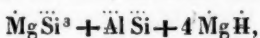
	1.	2.	3.	4.
Kieselerde	=16,97	16,15	14,19	13,53
Thonerde	= 6,80	7,98	9,66	8,62
Talkerde	=12,81	13,31	9,63	5,68
Eisenoxydul	= 1,36	0,87	3,46	6,12
Manganoxydul	= 0,05	0,11	0,10	0,13
Wasser	=10,75	10,84	10,66	9,28

Man ersieht hieraus, daß die ersten beiden Analysen mit der früheren von v. Kobell angestellten Analyse des Chlorits von Achmatowsk, und mit den von Brüel und mir angestellten Analysen des Chlorits vom Zillerthale ¹⁾ und Achmatowsk, die dritte und vierte Analyse aber mit der von mir untersuchten Abänderung vom Gotthardt übereinstimmen.

Für die Chlorite 1 und 2 nimmt v. Kobell ebenfalls an, daß die Sauerstoffmengen sich verhalten wie die Zahlen:

$$5 : 3 : 6 : 4,$$

stellt aber eine Formel auf, die damit nicht paßt, nämlich:



1) Prof. G. Rose kennt nicht genau die Stelle im Zillerthale, wo dieser Chlorit vorkommt, vermuthet jedoch, wegen des Vorkommens mit Amianth, dessen auch v. Kobell erwähnt, daß er ebenfalls von Schwarzenstein sey.

wonach das Verhältniß dieser Sauerstoffmengen ist, wie:

$$5 : 3 : 12 : 4;$$

daher die Formel in die oben von mir angeführte umzuändern ist.

Für die Chlorite 3 und 4 nimmt er folgendes Verhältniß der Sauerstoffmengen an:

$$8 : 6 : 9 : 6,$$

was nur wenig von dem von mir aufgestellten abweicht, aber die Formel $2\text{Mg}\ddot{\text{Al}} + 3\text{Mg}^2\ddot{\text{Si}} + 6\text{H}$ erfordert, die sehr complicirt ist, und die Voraussetzung nöthig macht, daß die Thonerde in diesen Chloriten als Säure enthalten sey, obgleich sie in dem verwandten Chlorite von Achmatowsk als Basis auftritt.

Wie aber die Formel dieses Chlorits seyn mag, so geben doch die Analysen von v. Kobell dasselbe Resultat, wie die meinigen, und beweisen, daß unter den krystallisirten Abänderungen des Chlorits zwei verschiedene Gattungen enthalten sind. v. Kobell schlägt nun zur Unterscheidung beider vor, dem von ihm analysirten Chlorite vom Zillerthale und von Rauris den Namen Chlorit zu lassen, den Abänderungen von Achmatowsk und vom Schwarzenstein aber den Namen *Ripidolith* zu geben (von *ριπιδ*, Fächer, und *λιθος*, Stein), erinnernd an die fächerförmige Gruppierung, die häufig bei dem Chlorite vorkommt. Diese Art der Gruppierung ist aber gerade bei dem Chlorit vom Gotthardt sehr ausgezeichnet, und v. Kobell führt an, daß der von ihm analysirte Chlorit von Rauris ebenfalls in wulstförmig aggregirten Tafeln auf Glimmerschiefer aufgewachsen vorkommt (die Beschaffenheit des von v. Kobell analysirten und eben so zusammengesetzten Chlorits vom Zillerthal führt v. Kobell nicht an); dagegen findet sich der Chlorit von Achmatowsk und der von mir analysirte vom Zillerthale in sehr schön ausgebildeten, einzeln aufgewachsenen Krystallen. Es scheint daher in der That nicht passend, dem Chlorite

rite von Achmatowsk und vom Zillerthale den Namen *Ripidolith* beizulegen, und Prof. G. Rose schlägt daher vor, den Namen *Chlorit* den Abänderungen von Achmatowsk und vom Zillerthale zu lassen, und den Namen *Ripidolith* den von Kobell und mir analysirten Varietäten vom Zillerthale, von Rauris und vom Gotthardt zu geben.

XI. *Der Daguerreotyp.*

(Bei dem allgemeinen, und man kann wohl hinzusetzen, übertriebenen Interesse, welches die Anzeige von Hrn. Daguerre's Entdeckung im Publicum gefunden hat, glauben wir den Lesern einen Dienst zu erweisen, wenn wir hier Hrn. Arago's Bericht über dieselbe, so, wie er in dem so eben erschienenen *Compt. rend.* vom 19. Aug. d. J. enthalten ist, unverkürzt mittheilen. P.)

Giovanni Battista Porta, ein neapolitanischer Physiker, fand vor ungefähr zwei Jahrhunderten, dafs, wenn man in den Fensterladen eines gut verschlossenen Zimmers, oder, besser noch, in eine in diesem Laden angebrachte dünne Metallplatte *ein kleines Loch* mache, dann alle äufseren Gegenstände, deren Strahlen das Loch zu erreichen vermögen, sich auf der gegenüberstehenden Wand des Zimmers abmalen, in verkleinertem oder vergrößertem Maafsstabe, je nach den Abständen, in relativ genauen Gestalten und Lagen, wenigstens auf einer grossen Ausdehnung des Gemäldes, und mit den natürlichen Farben. Kurze Zeit darauf entdeckte Porta, dafs das Loch nicht nothwendig klein zu seyn brauche, dafs man ihm vielmehr eine beliebige Gröfse geben könne, sobald man es nur mit einem jener polirten Gläser verschliesse, die man, wegen ihrer Gestalt, Linsen nennt.

Die mittelst eines Lochs gemachten Bilder haben nur geringe Intensität. Die andern aber besitzen eine

Lebhaftigkeit, die der Flächengröße der sie erzeugenden Linse proportional ist. Die ersteren sind niemals frei von verworrenen Stellen. Die Linsen-Bilder dagegen haben, wenn man sie genau im Brennpunkt auffängt, sehr scharfe Umrisse. Diese Schärfe ist wahrhaft erstaunlich geworden, seitdem man statt einfacher Linsen, die aus einer einzigen Glassorte bestehen, und demnach eben so viele besondere Brennpunkte haben, als verschiedene Strahlen im weißen Lichte vorhanden sind, achromatische Linsen anwenden kann, Linsen, die alle möglichen Strahlen in einem einzigen Brennpunkt vereinigen, seitdem man sie auch in periskopischer Form angewandt hat.

Porta liefs tragbare dunkle Kammern verfertigen. Jede derselben bestand aus einem mehr oder weniger langen Rohr, das mit einer Linse versehen war. Ein weißer Schirm von Papier oder Pappe, auf welchem die Bilder sich abmalen mußten, nahm den Brennpunkt ein. Der neapolitanische Physiker bestimmte seine kleinen Apparate für Personen, die nicht zu zeichnen verstehen. Um vollkommen getreue Bilder von den verwickeltesten Gegenständen zu erhalten, brauchte man, nach ihm, den Umrissen des Bildes im Brennpunkte nur mit der Spitze eines Bleistifts zu folgen.

Diese Voraussichten Porta's haben sich nicht ganz verwirklicht. Maler und Zeichner, besonders diejenigen, welche die ungeheuren Bilder zu Panoramen und Dioramen ausführen, haben zwar bisweilen zur Camera obscura gegriffen, allein blofs um in Masse die Umrisse der Gegenstände anzugeben, um sie in ihren wahren Verhältnissen von Größe und Lage darzustellen, um sie allen Erfordernissen der *Linearperspective* anzupassen. Hinsichts der Wirkungen, welche von der unvollständigen Durchsichtigkeit unserer Atmosphäre abhängen und mit dem ziemlich unpassenden Ausdruck *Luftperspective* bezeichnet worden sind, so hofften selbst die geübtesten Maler nicht, daß ihnen, um diese wiederzugeben, die

Camera obscura von irgend einem Nutzen seyn könne. Andererseits hat wohl Keiner, der die Schärfe der Umrisse, die Richtigkeit der Gestalten und Farben, so wie deren Abstufungen, an den Bildern dieses Instruments gesehen, nicht mit Lebhaftigkeit bedauert, daß dieselben sich nicht von selbst conservirten, und gewünscht, daß ein Mittel zu ihrer Befestigung auf dem Schirm entdeckt werden möchte. In Aller Augen, man muß es gestehen, war dies ein Traum, der unter die abenteuerlichen Gedanken eines Wilkins oder eines Cyrano de Bergerac versetzt zu werden verdiente. Dennoch hat sich der Traum so eben verwirklicht. Betrachten wir die Erfindung in ihrem Keime und geben sorgsam ihre Fortschritte an.

Den Alchemisten schon gelang es Silber mit Salzsäure zu vereinigen. Das Product dieser Verbindung war ein weißes Salz, welches sie *Luna cornea* oder *Hornsilber* nannten ¹⁾. Dieses Salz hat die merkwürdige Eigenschaft, sich am Lichte zu schwärzen, desto schneller als die dasselbe treffende Strahlen lebhafter sind. Ueberzieht man ein Blatt Papier mit einer Schicht Hornsilber, oder, wie man jetzt sagt, Chlorsilber, bildet auf derselben mittelst einer Linse das Bild eines Gegenstandes, so werden die dunkeln Theile des Bildes, die von dem Lichte nicht getroffenen Stellen, weiß bleiben, dagegen die stark erleuchteten vollständig schwarz werden, und die Mitteltinten durch ein mehr oder weniger dunkles Grau angegeben.

Legt man einen Kupferstich auf ein mit Chlorsilber

1) In dem Werke von Fabricius (*De rebus metallicis*, 1566) ist schon weitläufig die Rede von einem *Silbererz*, *Hornsilber* genannt, das die Farbe und Durchsichtigkeit des Horns, neben der Schmelzbarkeit und Weichheit des Waxes besitze. Diese Substanz, dem Lichte ausgesetzt, ging von *Gelbgrau* in *Violett* über, und durch eine längere Wirkung in *Schwarz*. Dies war natürliches Hornsilber.

überzogenes Papier und setzt das Ganze dem Sonnenlichte aus, den Kupferstich oben, so werden die schattirten Stellen die Strahlen auffangen, die darunter liegenden Theile des Ueberzugs also ihre ursprüngliche Weisse behalten. Dagegen wird an den Stellen, entsprechend denen der Kupferplatte, wo das Scheidewasser, der Grabstichel, nicht wirkte, wo also das Papier seine Halbdurchsichtigkeit behielt, das Sonnenlicht durchdringen und die Chlorsilber-Schicht schwärzen. Dadurch entsteht dann nothwendig ein Bild, welches an Gestalt dem Kupferstich ähnlich, an Farbe aber entgegengesetzt ist. Das Helle ist in Schwarz wiedergegeben und umgekehrt.

Diese Anwendungen der von den alten Alchemisten entdeckten, so sonderbaren Eigenschaft des Chlorsilbers scheinen sich von selbst und schon sehr früh haben darbieten müssen; allein das ist nicht der Gang des menschlichen Geistes. Wir müssen bis zu den letzten Jahren des 19ten Jahrhunderts hinabsteigen, um die ersten Spuren der photographischen Kunst aufzufinden.

Damals bediente sich Charles, unser Landsmann, in seinen Vorlesungen eines überzogenen Papiers, um Silhouetten mittelst der Wirkung des Lichts zu zeichnen. Charles starb, ohne das von ihm angewandte Präparat zu beschreiben, und da der Geschichtschreiber der Wissenschaften, wenn er nicht in einen ganz unauflöselichen Wirrwarr fallen will, sich nur auf gedruckte authentische Documente stützen kann, so hat man kein Recht die ersten Züge der neuen Kunst weiter als bis zu einer Abhandlung von Wedgewood zurückzuführen, diesem Fabrikanten, der durch die Vervollkommnung der Töpferkunst und die Erfindung eines zur Messung sehr hoher Temperaturen dienenden Pyrometers so berühmt in der gewerblichen Welt geworden ist.

Die Abhandlung von Wedgewood erschien i. J.

1802 im Juniheft des *Journal of the Royal Institution of Great Britain*. Der Verfasser will mit Leder oder Papier, das mit Chlorsilber oder salpetersaurem Silberoxyd überzogen ist, Glasmalereien der Kirchenfenster und Kupferstiche copiren. *The images formed by means of a camera obscura*, heisst es wörtlich darin, *have been found to be too faint to produce, in any moderate time, an effect upon the nitrate of silver.*

Der Commentator von Wedgewood, der berühmte Humphry Davy, widersprach nicht der Aeußerung in Betreff der Camera obscura. Er fügt blofs hinzu, dafs es ihm seinerseits mittelst eines Sonnenmikroskops, aber blofs *in kleinem Abstände von der Linse* gelungen sey, sehr kleine Gegenstände zu copiren.

Uebrigens fand weder Wedgewood noch Humphry Davy ein Mittel auf, nach beendigter Operation, ihrem Ueberzuge (wenn ich so sagen darf) oder dem Grunde ihrer Gemälde die Eigenschaft der Schwärzung am Licht zu nehmen. Und diefs hatte zur Folge, dafs die von ihnen erhaltenen Copien nicht im hellen Tageslicht besehen werden konnten; denn dabei würde Alles, in sehr kurzer Zeit, ein gleichförmiges Schwarz geworden seyn. Was wollte es demnach sagen, Bilder hervorzubringen, auf die man nur verstohlen einen Blick werfen konnte, selbst nur bei Lampenlicht, Bilder, die in wenig Augenblicken verschwanden, wenn man sie bei Tage betrachtete.

Nach den unvollkommenen, unbedeutenden Versuchen, deren wir eben erwähnt, gelangen wir, ohne auf unserem Wege Etwas dazwischen anzutreffen, zu den Untersuchungen der HH. Niépce und Daguerre.

Der verstorbene Niépce war ein Privatmann in der Gegend von Châlons-sur-Saône, der seine Mufse wissenschaftlichen Untersuchungen widmete. Eine derselben, hinsichtlich einer gewissen Maschine, in welcher

die Spannkraft der plötzlich erhitzten Luft die Wirkung des Dampfs ersetzen sollte, bestand, mit ziemlichem Erfolg, einer sehr empfindlichen Probe: der Prüfung seitens der Academie der Wissenschaften. Hr. Niépce's photographische Versuche scheinen bis zum J. 1814 hinaufzureichen. Seine ersten Verbindungen mit Hr. Daguerre fallen in den Januar 1826. Die Indiscretion eines Pariser Optikers verrieth ihm damals, dafs Hr. Daguerre sich mit Versuchen befafste, welche die Fixirung der Bilder der Camera obscura zum Zweck hatten. Diefs ergibt sich aus Briefen, die wir vor Augen hatten. Im Fall eines Streites würde also das *sichere* Datum der ersten photographischen Versuche des Hr. Daguerre in das Jahr 1826 zu setzen seyn.

Im J. 1827 begab sich Hr. Niépce nach England. Im December desselben Jahres übergab er der Königl. Gesellschaft zu London eine Abhandlung über seine photographischen Arbeiten. Sie war begleitet von mehren Proben auf Metall, Erzeugnissen der schon damals von unserem Landsmann entdeckten Methoden. Bei Gelegenheit eines Prioritätsstreits sind diese Proben unlängst im guten Zustande redlich aus den Sammlungen englischer Gelehrten wieder zum Vorschein gekommen. Sie beweisen ohne Widerrede, dafs Hr. Niépce schon im J. 1827 die Mittel kannte für die *photographische Copie von Kupferstichen*, so wie für die Anfertigung von Kupferstecher-Arbeiten im halbfertigen Zustande (*pour la formation, à l'usage des graveurs, de planches à l'état d'ébauches avancées*), die Schatten den Schatten, die Mitteltinten den Mitteltinten, und die Lichter den Lichtern entsprechend zu machen; dafs er verstand, die einmal angefertigten Copien unempfindlich zu machen gegen die fernere schwärzende Wirkung der Sonnenstrahlen. Mit anderen Worten, der sinnreiche Experimentator von Châlons löste schon 1827 durch die Wahl seiner Ueberzüge ein

Problem, welches dem hohen Scharfsinn eines Wedgewood und eines Humphry Davy Trotz geboten hatte.

Der gerichtliche Contract zwischen Hrn. Niépce und Hrn. Daguerre zur gemeinschaftlichen Ausübung der photographischen Methoden ist vom 14. Dec. 1829. Die späteren Contracte zwischen Hrn. Isidor Niépce jun., als Erben seines Vaters, und Hrn. Daguerre, erwähnen erstlich der Vervollkommnungen der Methoden des Physikers von Châlons durch den Pariser Maler, und zweitens der ganz neuen Verfahrensarten, die von Hrn. Daguerre entdeckt worden, und den Vorzug besitzen, »die Bilder mit sechszig bis achtzig Mal größerer Schnelligkeit zu liefern,« als die alten Methoden.

In dem, was wir so eben von Hrn. Niépce's Arbeiten gesagt, wird man ohne Zweifel die beschränkenden Worte: *für die photographische Copie der Kupferstiche* bemerkt haben. In der That hatte auch Herr Niépce nach einer Masse fruchtloser Versuche fast darauf verzichtet, Bilder mit der Camera obscura hervorzu- bringen; denn die von ihm angewandten Präparate veränderten sich nicht geschwind genug im Lichte; er bedurfte zehn bis zwölf Stunden zur Abbildung eines Gegenstandes, und während einer so beträchtlichen Zeit verschoben sich die Schatten bedeutend, von der Linken zur Rechten der Gegenstände, und durch diese Bewegung entstanden matte, gleichförmige Farben. In den Erzeugnissen einer so mangelhaften Methode gingen alle Gegensätze von Schatten und Licht verloren, und trotz dieser ungeheuren Uebelstände war man doch nicht immer eines glücklichen Erfolges sicher, indem, nach unendlichen Vorsichtsmaßregeln, durch unangebbare, zufällige Ursachen bald ein leidliches Bild entstand, bald ein unvollständiges oder eins, welches hie und da große Lücken hatte; endlich geschah es auch, daß die Ueberzüge,

auf welche die Bilder sich abzeichneten, wenn sie sich auch nicht schwärzten, doch Risse bekamen, und sich in Schüppchen ablösten ¹⁾).

- 1) Folgendes ist in Kürze das Verfahren des Hrn. Niépce und die von Hrn. Daguerre daran angebrachten Verbesserungen.

Hr. Niépce löste *Asphalt* in Lavendelöl auf. Mittelst Abdampfung entstand daraus ein dicker Firniß, den er durch *Tupfen* auf eine polirte Metallplatte, z. B. auf eine mit Silber plattirte Kupferplatte, auftrug. Nachdem alsdann die Platte gelinde erwärmt worden, blieb darauf eine weißliche Schicht haften: das war das Bitumen (*Bitume sec de Judée*) in Pulver.

Die so überzogene Platte wurde in den Brennpunkt der Camera obscura gebracht. Nach einiger Zeit gewahrte man auf dem Pulver die schwachen Züge eines Bildes. Hr. Niépce hatte den sinnreichen Gedanken, daß diese wenig wahrnehmbaren Züge verstärkt werden möchten. In der That, als er seine Platte in ein Gemisch von Lavendelöl und Steinöl tauchte, fand er, daß diejenigen Stellen des Ueberzugs, *welche dem Lichte ausgesetzt waren*, fast unangetastet blieben, während die anderen sich rasch lösten und dann das blanke Metall zurückließen. Nach Abwaschung seiner Platte mit Wasser hatte er demnach ein mit der Camera obscura hervorgebrachtes Bild, worin die Lichter den Lichtern, die Schatten den Schatten entsprachen. Die Lichter wurden durch das zerstreute Licht aus der weißlichen und glanzlosen Masse des Bitumens gebildet, die Schatten dagegen von den entblösten und polirten Theilen des Metalls, wohl verstanden, sobald diese Theile sich in dunkeln Gegenständen *spiegelten*, sobald man sie also in solche Lage gebracht, daß sie kein etwas lebhaftes Licht *spiegelnd* in das Auge führen konnten. Wenn Mittelintin vorhanden waren, so entstanden sie aus dem Theil des Firnisses, den eine theilweise Durchdringung des Lösemittels weniger matt als die übrigen unangetasteten Stellen gemacht hatte.

Das zu einem unfühlbaren Pulver verwandelte Asphalt ist nicht recht weiß, man könnte es eher grau nennen. Der Gegensatz zwischen Hell und Dunkel trat demnach in den Zeichnungen des Hrn. Niépce nicht recht hervor. Um den Effect zu verstärken, hatte er also daran gedacht die entblösten Stellen des Metalls *hernach* zu schwärzen, sie entweder durch Schwefelkalium oder durch Jod angreifen zu lassen; allein er scheint nicht bedacht zu haben, daß diese letztere Substanz im Tageslicht fortwährende Veränderungen erlitten haben würde. Jedenfalls sieht man, daß Hr. Niépce nicht vorgab, das Jod als eine (für das Licht) *empfindliche* Substanz anzuwenden, daß er dasselbe nur als ein schwärzendes Mittel gebrauchte

Nimmt man das Gegentheil aller dieser Unvollkommenheiten, so hat man eine fast vollständige Aufzählung der Verdienste des Verfahrens, welches Hr. Daguerre

wollte, und bloß nach der Erzeugung des Bildes in der Camera obscura, nach der Verstärkung, oder, wenn man lieber will, nach der Enthüllung dieses Bildes durch Wirkung des Lösemittels. Was würde bei einer solchen Operation aus den Mitteltinten geworden seyn?

Zu den Hauptübelständen der Methode des Hrn. Niépce muß man den zählen, daß ein zu starkes Lösemittel zuweilen den Firniß stellenweis fast gänzlich fortnahm, und ein zu schwaches Lösemittel das Bild nicht genugsam enthüllte. Der Erfolg war niemals sicher.

Hr. Daguerre erdachte eine Methode, welche er die *vervollkommte* Niépce'sche Methode nannte. Er nahm zuvörderst statt des Asphalts den Rückstand von der Destillation des Lavendelöls, wegen seiner größeren Weisse und größeren Empfindlichkeit. Dieser Rückstand wurde in Alkohol oder Aether gelöst. Diese Flüssigkeit, in einer dünnen und horizontalen Schicht auf das Metall gebracht, setzte nach dem Verdampfen einen pulverigen gleichförmigen Ueberzug ab, was man durch Aufstupsen nicht erlangte.

Nachdem er die so zubereitete Platte dem Brennpunkt der Camera obscura ausgesetzt, brachte Hr. Daguerre dieselbe horizontal und in einem Abstand über ein Gefäß, welches ein erwärmtes ätherisches Oel enthielt. Zwischen gehörigen Gränzen gehalten, die übrigens mit dem bloßen Auge leicht zu bestimmen waren, liefs bei dieser Operation der Dampf des Oels diejenigen Theilchen des pulverförmigen Ueberzugs unangetastet, welche die Wirkung eines lebhaften Lichtes erfahren hatten; er drang mehr oder weniger tief in diejenigen Stellen des Ueberzugs ein, welche in der Camera obscura den Mitteltinten entsprachen, und durchdrang endlich diejenigen vollständig, welche im Schatten geblieben waren.

Hiebei zeigte sich das Metall an keiner Stelle der Zeichnung entblößt, die Lichter waren gebildet durch eine Anhäufung weißer und sehr matter Theilchen, die Mitteltinten durch ebenfalls verdichtete, aber in ihrer Weise und ihrem Matten mehr oder weniger vom Dampf geschwächten Theile, die Schatten endlich durch eben so viele, aber gänzlich durchsichtig gewordene Theile.

Größere Lebhaftigkeit, größere Mannigfaltigkeit der Schattirungen, größere Regelmäßigkeit, und die Gewissheit des Gelingens der Manipulation und des niemalsigen Verlustes eines Theils der Zeichnungen, das waren die Vorzüge, welche die von Hrn. Daguerre abgeänderte Methode vor der des Hrn. Niépce voraus hatte. Unglücklicherweise ist der Rückstand des Lavendelöls, obgleich empfind-

nach einer Unzahl feiner, mühsamer und kostspieliger Versuche entdeckt hat.

Die schwächsten Strahlen verändern die Substanz

licher gegen das Licht, als Asphalt, doch noch so träge, daß die Bilder darauf erst nach einer sehr langen Zeit zu entstehen anfangen.

Was für eine Veränderung der Rückstand des Lavendelöls durch die Einwirkung des Lichts erleide, damit die Dämpfe des ätherischen Oels denselben mehr oder weniger schwierig durchdringen, ist uns noch unbekannt. Vielleicht hat man sie nur als eine bloße Austrocknung der Theile zu betrachten, vielleicht auch als eine neue Anordnung der Molecüle. Beide Hypothesen würden erklären, wie die Modification, selbst in der vollkommensten Dunkelheit, allmählig schwächer wird und zuletzt ganz verschwindet.

Der Daguerreotyp.

Bei dem Verfahren, welchem das dankbare Publicum den Namen *Daguerreotyp* gegeben, ist der Ueberzug der Platte, der *Grund des Gemäldes* (*la toile du tableau qui reçoit les images*) eine goldgelbe Schicht, mit welcher sich die Platte (die plattirte Kupferplatte — P.) bekleidet, wenn man sie eine Zeit lang, das Silber nach unten gekehrt, horizontal in einen Kasten legt, auf dessen Boden einige Stückchen *Jod* der *freiwilligen* Verdampfung überlassen werden.

Wenn diese Platte die Camera obscura verläßt, sieht man *nicht den geringsten Strich*. Die gelbliche Schicht von Jodsilber, welche das Bild empfangen hat, scheint in ihrer ganzen Ausdehnung noch von einem vollkommen gleichförmigen Farbenton.

So wie man indess die Platte in einem zweiten Kasten dem aufsteigenden Strom von *Quecksilberdämpfen* aussetzt, der sich aus einer Schale erhebt, in der die Flüssigkeit mittelst einer Weingeistlampe bis 75° C. erhitzt worden ist, so übt dieser Dampf sogleich die sonderbarste Wirkung aus. Er heftet sich an die von einem *lebhaften Licht getroffenen* Stellen der Oberfläche reichlich an, und löst dagegen die im Schatten gebliebenen unangetastet; endlich schlägt er sich auf die Stellen, welche die Mittelintinen einnehmen, in mehr oder weniger großer Menge nieder, je nachdem diese Mittelintinen sich durch ihre Intensität mehr oder weniger den lichten oder den schwarzen Stellen nähern. Mit Hülfe des schwachen Lichts einer Kerze kann man Schritt für Schritt die allmähliche Bildung des Gemäldes verfolgen, man kann sehen, wie der Quecksilberdampf, gleich einem Pinsel von äußerster Zartheit, jedem Theil der Platte die gehörige Schattirung giebt.

des Daguerreotyp. Ihre Wirkung ist vollbracht ehe die Sonnenschatten Zeit haben sich merkbar zu verschieben. Die Resultate sind sicher, wenn man die sehr einfachen

Ist sonach das Bild der Camera obscura fertig, so hat man zu verhindern, daß das Tageslicht dasselbe zerstöre. Dahin gelangt Hr. Daguerre indem er die Platte in (einer Lösung von (P.)) *unterschwefligsaurem Natron* herumführt, und darauf mit *heißem destillirtem Wasser* wäscht.

Nach Hrn. Daguerre bildet sich das Bild besser auf einer plattirten Platte (mit Silber belegten Kupferplatte), als auf einer Platte von bloßem Silber. Ist die Thatsache richtig, so würde sie beweisen, daß die Elektrizität eine Rolle bei diesen sonderbaren Erscheinungen spielt.

Die plattirte Platte muß zuvor abgeschliffen (*poncée*, gebimset) und darauf mit verdünnter Salpetersäure gereinigt (*decapée*) worden seyn. Die hier so nützliche Wirkung der Säure könnte, wie Hr. Pelouze meint, darauf beruhen, daß sie der Oberfläche des Silbers die letzten Kupfertheilchen entzieht.

Wiewohl die Dicke der gelben Jodschicht, nach verschiedenen Wägungen des Hrn. Dumas, sich nicht auf ein *Milliontel eines Millimeters* scheint belaufen zu dürfen, so ist es doch wichtig für die vollkommene Abstufung der Schatten und Lichter, daß diese Dicke überall genau dieselbe sey. Hr. Daguerre verhütet, daß sich mehr Jod auf die Ränder als auf die Mitte absetzt, dadurch, daß er ringsum die Platte einen Zoll breiten Streifen (*languette*) desselben Metalls anbringt, den er auf dem Holzrahmen (*tablette en bois*), der das Ganze trägt, mit Nägeln befestigt. Die physische Wirkungsweise dieses Streifens weiß man noch nicht genügend zu erklären.

Ein anderer, nicht minder geheimnißvoller Umstand ist der: Will man, daß das Bild in der gewöhnlichen Stellung der Gemälde (in senkrechter Stellung) den größten Effect hervorbringe, so ist es nöthig, daß die Platte unter der Neigung 45° gegen den senkrecht aufsteigenden Strom von Quecksilberdampf aufgestellt werde. Läge die Platte im Moment der Fällung des Quecksilbers, im Moment der Entstehung des Bildes, horizontal, so würde man es unter dem Winkel von 45° betrachten müssen, um das Maximum des Effects zu erhalten.

Wenn man das sonderbare Verfahren des Hrn. Daguerre zu erklären sucht, so bietet sich unmittelbar der Gedanke dar, daß das Licht in der Camera obscura überall, wo es die goldfarbene Schicht trifft, die Verdampfung des Jods veranlasse, daß dort das Metall entblößt werde, daß, bei der zweiten Operation, der Quecksilberdampf

Vorschriften befolgt. Endlich verändern sich die einmal erzeugten Bilder, selbst Jahre lang den Sonnenstrahl-

auf die entblößten Theile einwirke, daselbst ein weißes und mattes Amalgam bildend, das die Waschung mit unterschwefligsaurem Natron den Zweck habe, die durch das Licht nicht entfernten Jodtheile fortzunehmen, und so die spiegelnden Theile, welche das Schwarz geben müssen, zu entblößen.

Allein was wären nach dieser Theorie die zahllosen und so bewundernswürdig abgestuften Mittelinten, welche sich in den Zeichnungen des Hrn. Daguerre darbieten? Eine einzige Thatsache wird übrigens beweisen, daß die Sachen nicht so einfach sind.

Die plattirte Platte vermehrt bei der Ueberziehung mit der goldfarbenen Jodsicht ihr Gewicht nicht merklich. Dagegen findet bei der Einwirkung der Quecksilberdämpfe eine sehr merkbare Gewichtsvermehrung statt. Nun hat Hr. Pelouze sich überzeugt, daß die Platte, nach der Waschung mit unterschwefligsaurem Natron, ungeachtet der Gegenwart von etwas Amalgam auf der Oberfläche, *weniger wiegt als vor Beginn der Operation*. Das unterschwefligsaure Salz nimmt also Silber fort, was auch die chemische Untersuchung der Flüssigkeit bestätigt hat.

Um die Lichtwirkungen, welche sich bei den Daguerre'schen Bildern zeigen, zu erklären, scheint die Annahme zu genügen, daß die Silberplatte sich während der Wirkung des Quecksilberdampfs mit Amalgam-Kügelchen bekleide, daß diese Kügelchen in den Lichtern sehr dicht liegen, in den Mittelinten weniger dicht, und in dem Schwarzen ganz fehlen.

Diese Muthmaßung des Physikers hat sich bestätigt. Hr. Dumas hat unter dem Mikroskop erkannt, daß die Lichter und Mittelinten wirklich aus Kügelchen bestehen, die ihm, wie Hrn. Adolph Brogniart, sehr regelmäßig einen Durchmesser von *einem Acht-hundertel eines Millimeters* zu haben schienen. Allein wozu denn die Nothwendigkeit einer Neigung der Platte von 45° im Moment der Fällung des Quecksilberdampfs? Diese Neigung, mit Hrn. Daguerre als unumgänglich angenommen, möchte wohl auf die Dazwischenkunft von Krystallnadelchen oder Fasern deuten, welche in einer vollkommenen oder halbflüssigen Flüssigkeit immer senkrecht entständen, sich verfesteten und zusammengruppirten, und sonach gegen die Platte eine von deren Neigung abhängige Lage besäßen.

Vielleicht, daß man Tausende von schönen Zeichnungen mit dem Daguerreotyp macht, ehe man seine Wirkungsweise recht vollständig erklärt hat.

len ausgesetzt, weder in Reinheit, noch Lebhaftigkeit, noch Harmonie.

Beim Anblick mehrer der Ihnen vorgelegten Bilder wird Jeder gefühlt haben, welch ungeheurer Vorthail bei der ägyptischen Expedition aus einer so genauen und schnellen Abzeichnungsmethode zu ziehen gewesen wäre; Jeder wird von der Betrachtung ergriffen worden seyn, dafs wir gegenwärtig, wenn die Photographie schon im Jahre 1798 bekannt gewesen, von einer guten Zahl emblematischer Gemälde, welche die Neugierde der Araber und der Vandalismus gewisser Reisenden für immer der gelehrten Welt geraubt haben, getreue Abbildungen haben würden.

Zum Copiren der Millionen von Hieroglyphen, welche, selbst auswendig, die grofsen Monumente von Theben Memphis, Karnak u. s. w. bekleiden, bedürfte es Zwanziger von Jahren und Legionen von Malern. Mit dem Daguerreotyp würde ein einziger Mensch in kurzer Zeit diese unermefsliche Arbeit ausführen können. Verseht das ägyptische Institut mit zwei oder drei Daguerre'schen Apparaten, und auf mehrern der grofsen Kupferplatten des berühmten Werks, der Frucht unseres unsterblichen Feldzugs, werden grofse Massen wirklicher Hieroglyphen die fingirten oder blofs conventionellen ersetzen; und die Zeichnungen werden an Treue, an Localfarben die Werke der geschicktesten Maler übertreffen; und die photographischen Bilder, weil sie nach den Regeln der Geometrie entstehen, werden, mittelst einiger wenigen Angaben erlauben, auf die wahren Dimensionen der höchsten, der unzugänglichsten Theile der Gebäude zurückzuschließen.

Diese Erinnerungen, worin die der Armee des Orients beigegebenen, so eifrigen und so berühmten Gelehrten und Künstler, ohne sich gewaltig zu irren, nicht den Schatten eines Tadels werden finden können, lenken ohne Zweifel die Gedanken auf die Arbeiten, welche ge-

genwärtig unter der Controle der Commission für geschichtliche Denkmäler in unserem eigenen Lande ausgeführt werden. Auf Einem Blick wird Jeder einsehen, welch unermessliche Rolle die photographischen Methoden bei dieser grossen National-Unternehmung zu spielen bestimmt sind. Jeder wird auch begreifen, das die neuen Verfahrungsarten sich durch Wohlfeilheit auszeichnen, ein Verdienst, welches, beiläufig gesagt, in den Künsten selten Schritt hält mit der Vervollkommnung der Erzeugnisse.

Fragt man endlich, ob die Kunst, für sich betrachtet, aus dem Studium dieser, von dem Feinsten und Zartesten, was die Natur darbietet, von den Lichtstrahlen gezeichneten Bilder einige Fortschritte erwarten dürfe, so höre man was Hr. Paul Delaroche darauf antwortet.

In einer auf unsere Bitte abgefassten Notiz erklärt dieser berühmte Maler, das die Methoden des Hrn. Daguerre »gewisse wesentliche Bedingungen der Kunst zu solcher Vollkommenheit bringen, das sie für die Maler, selbst die geschicktesten, ein Gegenstand der Beobachtungen und der Studien werden.« Was in den photographischen Zeichnungen am meisten auffällt, ist: das »das Vollendete eines köstlichen Unbegreiflichen die Ruhe der Massen in Nichts stört, in keiner Weise dem allgemeinen Eindruck schadet.« Die Richtigkeit der Linien, sagt Hr. Delaroche überdies, die Genauigkeit der Formen ist in den Zeichnungen des Hrn. Daguerre so vollkommen wie möglich, und man erkennt darin zugleich sowohl eine grosse, kräftige Anlage, als ein eben so reiches Ensemble von Ton und Effect . . . Der Maler findet in diesem Verfahren ein rasches Mittel, sich eine Sammlung von Studien zu verschaffen, die er sonst nur mit vieler Zeit und Mühe, und auf eine unvollkommene Weise erhalten kann, wie gross auch sein Talent seyn mag. Nachdem er mit vortrefflichen Gründen die Meinung Derer niedergeschlagen, welche geglaubt, die Pho-

tographie schade unseren Künstlern, besonders unseren Kupferstechern, endet Hr. Delaroche seine Note mit folgender Bemerkung: »Kurz, die bewundernswürdige Entdeckung des Hrn. Daguerre ist ein den Künsten geleisteter ungeheurer Dienst.«

Wir werden nicht den Fehler begehen einem solchen Zeugniß irgend Etwas hinzuzufügen.

Zu den Fragen, die wir uns gestellt, gehört nothwendig auch die: Ob die photographischen Methoden allgemein gebräuchlich werden können?

Ohne zu verrathen, worin sie bestehen, was bis zur Bekanntmachung des Gesetzes geheim bleiben muß ¹⁾, können wir sagen, daß die Platten, auf welchen das Licht die bewundernswürdigen Zeichnungen des Herrn Daguerre ausführt, aus Kupfertafeln bestehen, die auf einer Seite mit einem dünnen Silberblatt belegt sind. Für die Bequemlichkeit der Reisenden und unter ökonomischem Gesichtspunkt wäre es ohne Zweifel besser, wenn man Papier anwenden könnte. In der That war Papier, imprägnirt mit Chlorsilber oder salpetersaurem Silber, das erste Mittel, von dem Hr. Daguerre Gebrauch machte; allein der Mangel an Empfindlichkeit, das Verworrene der Bilder, die geringe Sicherheit der Resultate, das oftmalige Mißrathen der Operation, durch welche die hellen Parthien in dunkle und die dunkeln in helle verwandelt werden, mußte nothwendig einen so geschickten Künstler entmuthigen. Wäre er auf diesem ersten Wege stehen geblieben, so würden die photographischen Zeichnungen wohl in Sammlungen als Producte eines sonderbaren physikalischen Versuchs zu finden gewesen seyn, aber niemals würden sich die Kammern Frankreichs mit

1) Man muß nämlich wissen, daß dieser Bericht, bis auf die Anmerkungen, die später hinzugefügt wurden, derselbe ist, den Hr. Arago vor der Deputirtenkammer hielt, um Hrn. Daguerre für seine Entdeckung eine Pension auszuwirken. Dieser Zweck wird auch das Prahlische mancher Phrasen, wenn nicht entschuldigen, doch erklären. P.

ihnen beschäftigt haben. Wenn übrigens drei oder vier Franken, so viel kostet eine Platte, wie Hr. Daguerre sie anwendet, ein hoher Preis zu seyn scheinen, so muß man auch sagen, daß eine und dieselbe Platte nach einander hundert verschiedene Zeichnungen aufnehmen kann.

Der unerhörte Erfolg der gegenwärtigen Methode des Hrn. Daguerre rührt zum Theil daher, daß er mit einer außerordentlich dünnen Schicht von Materie, mit einem wahren Häutchen operirt. Wir brauchen uns also nicht mit dem Preise der Ingredienzien, aus denen dasselbe besteht, zu befassen. Dieser Preis würde, wegen seiner Geringfügigkeit, wahrhaft unangebbbar seyn.

Der Daguerreotyp führt nicht eine einzige Manipulation mit sich, die nicht Jedermann begriffe. Sie setzt keine Kenntniß der Zeichnung voraus, erfordert keine Handgeschicklichkeit. Bei pünktlicher Befolgung gewisser, sehr einfacher und nicht zahlreicher Vorschriften wird es Keinen geben, dem nicht die Sache eben so gewiß und eben so gut wie Hrn. Daguerre selbst gelingen wird.

Die Schnelligkeit der Methode ist vielleicht das, was das Publicum am meisten in Erstaunen setzt. In der That sind in den trübsten Wintertagen kaum zehn bis zwölf Minuten erforderlich, um ein Monument, ein Stadtviertel, eine Landschaft abzunehmen.

Im Sommer, bei Sonnenschein, kann diese Zeit auf die Hälfte verkürzt werden. In südlichen Klimaten werden gewiß zwei bis drei Minuten hinreichen. Allein es ist wichtig zu bemerken, daß diese zehn bis zwölf Minuten im Winter, diese fünf bis sechs Minuten im Sommer, diese zwei bis drei Minuten in südlichen Klimaten bloß die Zeit ausdrücken, welche die plattirte Platte zur Auffangung des Linsen-Bildes nöthig hat. Hiezu hat man hinzuzufügen die Zeit der Auspackung und der Anordnung der Camera obscura, die Zeit der Zubereitung der Platte, die Zeit der kleinen Operation, welche das
ein-

einmal geschaffene Bild gegen die Wirkung des Lichtes unempfindlich macht. Alle diese Operationen zusammen können die Zeit auf dreißig bis fünf und vierzig Minuten erheben. Diejenigen täuschten sich also, welche unlängst, beim Antritt einer Reise, erklärten, jeden Augenblick, wo der Postwagen langsam bergauf fahre, benutzen zu wollen, um Ansichten vom Lande aufzunehmen. Nicht weniger hat man sich geirrt, wenn man, betroffen von den sonderbaren Resultaten des Umdrucks von Büchern und von Kupferstichen alter Werke, von der Reproduction und Vervielfältigung photographischer Zeichnungen durch lithographischen Umdruck geträumt hat. Es ist nicht bloß die moralische Welt, welche ihre Mängel hat; dasselbe gilt auch oft von den Künsten. Aus der vollkommenen Politur, der unberechenbaren Dünnhcit der Schicht, mit welcher Hr. Daguerre operirt, entspringt das Vollendete, das Sammtartige, die Harmonie in den photographischen Bildern. Durch Reiben, Betupfen, Behandeln mit der Presse oder Walze würde man sie unwiederherstellbar zerstören. Keiner wird auch auf den Einfall gerathen, an einem Spitzenband stark zu zerren oder die Flügel eines Schmetterlings zu bürsten ¹⁾).

- 1) Die Nothwendigkeit, die mit dem Daguerreotyp erhaltenen Zeichnungen gegen jeden Druck zu bewahren, erschien mir als ein ernsthaftes Hinderniß gegen die Verbreitung der Methode. Während der Verhandlung der Kammern verlangte ich auch mit Ungestüm, zu versuchen, welche Wirkungen ein Firniss auf diese Zeichnungen haben würde. Da Hr. Daguerre wenig geneigt war, Etwas anzuwenden, was auch nur im Geringsten den Kunst-Eigenschaften seiner Erzeugnisse schaden könnte, so wandte ich mich mit meiner Bitte an Hrn. Dumas; dieser berühmte Chemiker hat gefunden, daß die Zeichnungen des Daguerreotyps gefirnist werden können. Es reicht hin, die Metallplatte in eine kochende Lösung von *einem* Theil Dextrin in *fünf* Theilen Wasser zu tauchen. Wenn man findet, daß dieser Firniss *auf die Länge* nicht auf die Quecksilberverbindung, aus der das Bild besteht, einwirkt, so wird das Problem gelöst seyn. In der That, da dieser Firniss bei Eintauchung der Platte in kochendes Wasser verschwindet, so ist man im Stande Alles so wieder herzu-

Der Akademiker, der schon seit einigen Monaten die Präparate kannte, auf welchen so schöne Zeichnungen entstehen, glaubte noch nicht einen Vortheil aus dem Geheimniss zu ziehen, welches er dem ehrenvollen Zutrauen des Hrn. Daguerre verdankt. Er hat es für eine Delicatesse gehalten, vor dem Eintritt in das weite Feld von Untersuchungen, welche die photographischen den Physikern öffnen, abzuwarten, daß eine Nationalbelohnung dieselben Mittel zur Forschung in die Hände aller Beobachter gebe. Indem wir also von dem wissenschaftlichen Nutzen der Erfindung unseres Landsmanns sprechen, können wir kaum anders als Muthmaßungen äußern. Die Thatsachen übrigens sind klar und handgreiflich, und wir haben wenig zu fürchten, daß die Zukunft uns Lügen strafen werde.

Das Präparat, mit welchen Hr. Daguerre operirt, ist ein weit empfindlicheres Reagenz auf die Wirkungen des Lichts als alle, deren man sich bisher bedient. Niemals haben bisher noch die Mondsstrahlen, wir sagen nicht im natürlichen Zustande, sondern verdichtet im Brennpunkt der größten Linse, im Brennpunkt des größten Hohlspiegels, eine wahrnehmbare physische Wirkung ausgeübt. Die von Hrn. Daguerre zubereiteten Metallplatten bleichen dagegen unter der Wirkung derselben Strahlen und der folgenden Operationen bis zu dem Grade, daß es zu hoffen erlaubt ist, man werde photographische Karten von unserem Satelliten entwerfen können; das will sagen: man werde in wenigen Minuten eine der langweiligsten, kleinlichsten und zartesten Arbeiten der Astronomie ausführen.

Eine wichtige Erfahrungs- und Rechnungs-Wissenschaft, die, welche von der Intensität des Lichtes han-

stellen, wie Hr. Daguerre es will, und andererseits hat man auf einer Reise nicht zu fürchten seine Sammlungen zu verderben. Hr. Dumas hat übrigens nicht gefunden, daß sein Firniß der Harmonie der Bilder merklich schade.

delt, die *Photometrie*, hat bisher wenig Fortschritte gemacht. Der Physiker vermag wohl ziemlich gut die relativen Intensitäten zweier benachbarten und gleichzeitig wahrgenommenen Lichter mit einander zu vergleichen; allein er besitzt nur unvollkommene Mittel diesen Vergleich zu bewerkstelligen, wenn die Bedingung der Gleichzeitigkeit fehlt, wenn eins der Lichter jetzt sichtbar ist, und das zweite erst später, nach Verschwindung des ersten, erscheint.

Die künstlichen Vergleichungs-Lichter, zu welchen, im besprochenen Fall, der Beobachter seine Zuflucht nehmen muß, besitzen selten die erforderliche Dauer und Beständigkeit; selten, und vor allem, wenn es sich um den Vergleich von Sternen handelt, besitzen unsere künstlichen Lichter die erforderliche Weisse. Daher denn die großen Unterschiede zwischen den von gleichgeschickten Physikern gelieferten Bestimmungen der comparativen Intensitäten der Sonne und des Mondes, der Sonne und der Sterne; daher sind denn auch die aus diesen letzteren Vergleichen gezogenen sublimen Folgerungen über den bescheidenen Platz, den unsere Sonne unter den Milliarden der am Himmel befindlichen Sonnen einnehme, selbst in den Werken von sonst nicht gerade furchtsamen Schriftstellern, in einen gewissen Vorbehalt eingehüllt.

Die von Hrn. Daguerre entdeckten Reagenzien, wir stehen nicht an es zu sagen, werden eine der Wissenschaften, die dem menschlichen Geist am meisten Ehre machen, in ihren Fortschritten beschleunigen. Mit Hülfe ihrer wird der Physiker künftig mit absoluten Intensitäten operiren können; er wird die Lichter durch ihre Wirkungen vergleichen. Findet er es nützlich, wird ihm dasselbe Gemälde Abdrücke geben von den blendenden Sonnenstrahlen, den drei hundert tausend Mal schwächeren Mondstrahlen und den Sternenstrahlen. Diese Abdrücke wird er einander gleich machen, ent-

weder indem er durch eins der vortrefflichen Hilfsmittel, die man neueren Entdeckungen verdankt, das stärkere Licht schwächt, oder indem er die lebhafteren Strahlen z. B. nur eine Secunde lang wirken läßt, und die andern erforderlichenfalls eine halbe Stunde. Uebrigens weiß man, wenn Beobachter ein neues Instrument zum Studium der Natur anwenden, ist das, was sie erwarten, immer geringfügig gegen das, was sie mit diesem Instrument in der Folge entdecken. In diesen Dingen muß man besonders auf das *Unvorhergesehene* zählen ¹⁾. Wenn dieser Gedanke paradox erscheinen sollte, mögen folgende Betrachtungen seine Richtigkeit erweisen.

Kinder befestigen zufälligerweise zwei Glaslinsen von verschiedener Brennweite an den beiden Enden einer Röhre. Sie erschaffen dadurch ein Instrument, welches ferne Gegenstände vergrößert, sie darstellt, wie wenn sie genähert wären. Die Beobachter bemeistern sich desselben mit der einzigen, mit der bescheidenen Hoffnung, Sterne, die seit Alters her bekannt, aber bis dahin nur unvollkommen untersucht waren, etwas besser zu sehen. Kaum hat man es aber gegen das Firmament gerichtet, als man auch schon Myriaden neuer Welten entdeckt, als man, in die Beschaffenheit der sechs Planeten der

- 1) Hier eine nützliche Anwendung des Daguerreotyp, die mir sehr beachtenswerth erscheint: Die Beobachtung hat gelehrt, daß das Sonnenspectrum nicht continuirlich ist, daß es in der Quere Unterbrechungen, vollkommen schwarze Striche enthält. Giebt es ähnliche Unterbrechungen zwischen den dunkeln Strahlen, welche die Wärmewirkungen hervorzubringen scheinen? Und wenn dem so ist, entsprechen sie den dunkeln Linien im Lichtspectrum?

Da mehrere der Querlinien des Spectrums mit bloßem Auge sichtbar sind, oder wenn sie sich ohne alle Vergrößerung auf die Netzhaut abmalen, so wird das von mir gestellte Problem leicht zu lösen seyn. Man mache ein künstliches Auge, indem man zwischen dem Prisma und dem zur Aufnahme des Spectrums bestimmten Schirm eine Linse aufstellt, und suche darauf, wenn auch mit einer Lupe, wie die dunkeln Linien des Wärmespectrums gegen die dunkeln Linien des Lichtspectrum liegen.

Alten eindringend, dieselbe der unserer Erde analog findet, durch Berge, deren Höhen man misst, durch Atmosphären, deren Strömungen man verfolgt, durch Erscheinungen der Bildung und Schmelzung von Polareis, analog dem an den Polen der Erde, durch Rotationsbewegungen, ähnlich denen, welche hienieden die Abwechslung von Tag und Nacht bewirken. Auf den Saturn gerichtet, entfaltet das Rohr der Kinder des Middelburger Brillenmachers eine Erscheinung, deren Seltsamkeit Alles übertrifft, was die feurigste Einbildungskraft hätte ersinnen können. Wir meinen jenen Ring, oder, wenn man lieber will, jene Brücke ohne Pfeiler, von 71000 Lieues Durchmesser und 11000 Lieues Breite, welche die Kugel des Planeten allseitig umgiebt, ohne sich irgendwo mehr als 9000 Lieues zu nähern. Wer hätte vorausgesehen, daß das Fernrohr, angewandt auf die Beobachtung der vier Jupitersmonde, zeigen würde, die Lichtstrahlen bewegen sich mit einer Geschwindigkeit von 80000 Lieues in der Secunde; daß es, befestigt an getheilte Instrumente, zum *Beweise* dienen würde, es gebe keine Sterne, deren Licht in weniger als drei Jahren zu uns gelangt; daß man ferner, mit Hülfe gewisser Beobachtungen und Analogien bis zu dem überwiegend wahrscheinlichen Schluß kommen würde, derselbe Strahl, mittelst dessen wir in einem gegebenen Zeitpunkt gewisse Nebelsterne erblicken, sey von ihnen vor vielen Millionen Jahren ausgegangen, oder anders gesagt, diese Nebelsterne würden, wegen der allmäligen Fortpflanzung des Lichts, noch mehrre Millionen Jahre nach ihrer gänzlichen Vernichtung von der Erde aus sichtbar seyn.

Das Fernrohr für nahe Gegenstände, das *Mikroskop*, würde zu ähnlichen Bemerkungen Anlaß geben; denn die Natur ist nicht minder bewundernswerth, nicht minder mannigfaltig im Kleinen wie im Großen. Anfangs nur zur Betrachtung einiger Insecten gebraucht, deren Gestalten die Naturhistoriker bloß zu vergrößern

wünschten, um sie besser im Kupferstich wieder geben zu können, hat späterhin das Mikroskop unverhofft in der Luft, im Wasser, in allen Flüssigkeiten jene Thierchen, jene Infusorien entschleiert, jene wunderlichen Wesen, durch welche man hoffen darf, dereinst die ersten Grundzüge zu einer rationellen Erklärung der Lebenserscheinungen aufzufinden. Gerichtet auf Brocken verschiedener Steine, die zu den härtesten und dichtesten gehören, aus welchen die Erdkruste zusammengesetzt ist, hat neuerlich das Mikroskop dem erstaunten Auge der Beobachter bewiesen, daß diese Steine einst lebten, daß sie ein Teig waren, gebildet aus tausend und aber tausend zusammengekneten mikroskopischen Thierchen.

Diese Abschweifung sollte die Personen bekehren, welche, mit Unrecht, die wissenschaftlichen Anwendungen der Methoden des Hrn. Daguerre auf die jetzt vor auszusehenden und vorhin angedeuteten Fälle beschränkt wissen wollten; und wirklich rechtfertigen die Thatsachen schon unsere Hoffnungen. Wir könnten z. B. von einigen Ideen reden, die man über die raschen Mittel der Untersuchung gehabt, welche die Topographie von der Photographie entlehnen könnte. Doch verfolgen wir gerader unseren Zweck, wenn wir hier eine sonderbare Beobachtung angeben, die Hr. Daguerre uns vor Kurzem erzählt: Nach ihm sind die Morgen- und Abendstunden, die gleich weit vom Mittage absteheu, also gleichen Höhen der Sonne über dem Horizont entsprechen, dennoch nicht gleich günstig zur Hervorbringung photographischer Bilder. So formt sich in allen Jahreszeiten und unter anscheinend genau denselben atmosphärischen Umständen das Bild etwas schneller z. B. um 7 Uhr Morgens als um 5 Uhr Nachmittags, um 8 Uhr schneller als um 4 Uhr, um 9 Uhr schneller als um 3. Diefes Resultat als richtig angenommen, und der Meteorolog hat ein Element mehr in seinen Tafeln anzugeben; zu den bisherigen Beobachtungen des Thermometers, des Barome-

ters, des Hygrometers, der Durchsichtigkeit der Luft wird man ein neues Element hinzufügen müssen, welches jene Instrumente nicht angeben; man wird eine eigenthümliche Absorption in Rechnung ziehen müssen, die nicht ohne Einfluß auf viele andere Erscheinungen seyn kann, selbst auf solche, die zum Bereich der Physiologie und der Medicin gehören ¹⁾).

Wir haben so eben versucht, Alles hervorzuheben, was die Entdeckung des Hrn. Daguerre unter dem vierfachen Gesichtspunkt der Neuheit, des artistischen Nutzens, der Schnelligkeit der Ausführung und der kostbaren Hilfsmittel, welche die Wissenschaft von ihr entlehnen wird, Interessantes darbietet. Wir sind gezwungen, Ihnen unsere Ueberzeugungen aufzudrängen, weil sie lebendig und aufrichtig sind, weil wir mit einem religiösen Skrupel Alles geprüft, Alles studirt haben, weil, wenn es mög-

- 1) Die Bemerkung des Hrn. Daguerre über die comparative und *constante* Verschiedenheit der Wirkungen des Sonnenlichts zu Stunden des Tages, wo das Gestirn gleiche Höhe über dem Horizont hat, scheint, man muß es gestehen, mehr als eine Schwierigkeit in die Anwendung des Daguerreotyp zu photometrischen Untersuchungen einzuführen.

Im Allgemeinen zeigt man sich wenig zu dem Glauben geneigt, daß dasselbe Instrument werde zum Porträtiren dienen können. In der That schließt diese Aufgabe zwei anscheinend unverträgliche Bedingungen ein. Soll das Bild rasch erscheinen, d. h. innerhalb der vier oder fünf Minuten, die man in Unbeweglichkeit zu sitzen von einer Person erwarten kann, so muß diese dem vollen Sonnenschein ausgesetzt seyn; allein im vollen Sonnenschein würde auch die geduldigste Person beständig blinzeln und das Gesicht verziehen, jeder Zug darin also verändert werden.

Glücklicherweise hat Hr. Daguerre gefunden, daß die Strahlen, welche durch gewisse blaue Gläser gegangen sind, auf das die Platten überziehende Jodsilber, fast die vollen photogenischen Wirkungen ausübt. Bringt man also eins dieser Gläser zwischen die Sonne und der sitzenden Person, so erhält man fast eben so schnell ein photogenisches Bild, wie wenn das Glas nicht da wäre, und da alsdann das beleuchtende Licht sehr sanft ist, so finden die Grimassen und das zu häufige Blinzeln nicht mehr statt.

lich wäre, die Wichtigkeit des Daguerreotyp und die Stelle desselben unter den Verdiensten des Menschen zu miskennen, alle unsere Zweifel aufhören würden vor dem Eifer, mit welchem fremde Nationen ein falsches Datum, eine zweifelhafte Thatsache, den leisesten Vorwand ergriffen haben, um Prioritätsfragen zu erheben, um zu versuchen, die glänzende Blume, welche die Photographie für immer bilden wird, der Krone von Entdeckungen einzuflechten, mit welcher jede von ihnen sich schmückt. Vergessen wir nicht feierlich zu erklären, daß jede Erörterung über diesen Punkt verstummt ist, weniger noch vor den unzweifelhaften, authentischen Belegen der Ersttheit, auf welche die HH. Niépce und Daguerre sich stützen, als vor der unglaublichen Vollkommenheit, welche Hr. Daguerre erreicht hat. Wir kämen in Verlegenheit, sollten wir Zeugnisse der ausgezeichnetsten Männer Englands und Deutschlands anführen, Zeugnisse, vor welchen Alles, was wir Schmeichelhaftes über die Entdeckung unseres Landsmanns gesagt haben, vollkommen erblassen müßte. Frankreich hat diese Entdeckung adoptirt; vom ersten Moment an hat es seinen Stolz darin gesetzt, die ganze Welt damit liberal dotiren zu können ¹⁾!

- 1) Man hat gefragt, ob man nicht mit dem Daguerreotyp, nachdem man die bewundernswürdigsten Schattirungen erhalten, auch Farben werde hervorbringen können, mit einem Wort, Gemälde, statt der Art von Aqua-Tinta-Zeichnungen, die man jetzt erhält.

Diese Aufgabe wird dann gelöst seyn, wenn man *Eine* und dieselbe Substanz entdeckt, die sich durch die rothen Strahlen roth, durch die gelben gelb, die blauen blau etc. färbt. Schon Hr. Niépce deutete Wirkungen dieser Art an, bei denen, nach mir, das Phänomen der Farbenringe eine Rolle spielt. Vielleicht verhält es sich eben so mit dem *Roth* und *Violett*, welches Seebeck zugleich an den beiden Enden des Spectrums erhielt. Hr. Quetelet theilt mir so eben einen Brief mit, in welchem Sir John Herschel meldet, daß sein empfindliches Papier, nach Bestrahlung von *einem sehr lebhaften Sonnenspectrum*, alle prismatischen Farben zeigte, mit Ausnahme des Roth. Bei diesen Thatsachen würde es sicher ein

XII. *Daguerre's Vorschrift zur Bereitung eines gegen Lichtwirkungen empfindlichen Papiers.*

(Nach einer Note von Biot in den *Compt. rend. T. VIII p. 246.* — Zur Ergänzung des S. 207 dieses Hefts Angeführten.)

Man nehme ungeleimtes oder schwach geleimtes Papier, wie Druckpapier, tränke es mit Salzäther, *der durch die langsame Zersetzung, die er mit der Zeit erfährt, schwach sauer geworden*, oder, besser noch, trage diese Flüssigkeit mit einer etwas weichen Pinselbürste (*pinceau-brosse*) auf, und lasse dann das Papier an der Luft oder bei gelinder Wärme trocknen, in beiden Fällen aber vollständig: das ist nothwendig.

Das so behandelte Papier tränke man mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in destillirtem Wasser, die in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel stets gegen das Licht geschützt gewesen seyn muß. Man könnte auch diese Lösung mit einem sehr weichen Pinsel auftragen; allein dabei würden dort, wo die Pinselstriche übereinandergreifen, Linien entstehen, die gegen das Licht

Wagnis seyn zu behaupten, daß die natürlichen Farben der Gegenstände niemals in den photogenischen Bildern wieder gegeben werden könnten.

Bei seinen früheren Versuchen über Phosphoreszenz entdeckte Hr. Daguerre ein Pulver, welches, nach Bestrahlung von rothem Licht, roth leuchtete, ein anderes Pulver, dem blaues Licht eine blaue Phosphoreszenz ertheilte, ein drittes, welches unter gleichen Umständen durch grünes Licht zum Leuchten mit grüner Farbe gebracht wurde. Nach mechanischer Mischung dieser drei Pulver erhielt er ein Gemenge, welches im rothen Licht roth, im blauen blau und im grünen grün wurde. Verführe man eben so mit gewissen Harzen, so gelänge es vielleicht einen Firnis zu erhalten, welchem jedes Licht, nicht mehr phosphorisch, sondern photogenisch, seine eigene Farbe einprägte.

wenig empfindlich sind und sich weiflich auf den Grund abzeichnen ¹⁾). Diefs vermeidet man, wenn man das Papier mit Silberlösung trinkt oder diese gleichförmig auf eine Seite des Papiers *ausgiefst*. Uebrigens ist dieser Umstand nur für Bilder von grofser Bedeutung, dagegen für physikalische Versuche, wenigstens wenn man nicht ganz strenge (photometrische — *P.*) Vergleiche machen will, von keinem Nachtheil.

Nun trockne man das Papier im Dunkeln, wenn man will, mit Hülfe von Wärme, doch nur einer äufserst schwachen. Denn so lange das Präparat feucht ist, wirken darauf die Wärmestrahlen, selbst nicht leuchtender Körper, gleichfalls färbend wie das Licht. Braucht man das so zubereitete Papier nicht sogleich, so muß man es in ein Buch oder Portefeuille legen und *pressen*, damit nicht allein das Licht, sondern auch die Luft davon abgehalten sey.

Dieses Papier, dem Sonnen- oder Tageslicht ausgesetzt, sey es directes oder durch einen klaren Glasschirm gegangenenes, färbt sich äufserst rasch, vor allem wenn es noch feucht ist, und es zeigt schon merkliche Tinten, wenn am Nitrat noch nicht die leiseste Veränderung zu spüren ist. Der Unterschied der Schnelligkeit erhält sich in allen Färbungsstufen, welche das Papier durchläuft; er zeigt sich zu jeder Zeit in der stärkeren Färbung der Portion, die zuvor mit Salzäther getränkt worden war. Man kann sie bei jedem beliebigen Grad definitiv fixiren, wenn man das Nitrat, welches noch nicht in Verbindung

1) Wörtlich lautet der Satz so: *Vous pourriez aussi étendre cette dissolution avec un pinceau très doux; mais, comme on est alors obligé de l'étendre par raies successives et contiguës, M. Daguerre trouve que les bords par lesquels ces raies se touchent, étant, d'après la nécessité de leur succession même, accolés l'un à l'autre dans des conditions physiques différentes, ils prennent des états électriques dissemblables dans la ligne de contact; ce qui fait qu'ensuite cette ligne est peu sensible à la lumière et se dessine en raie blanchâtre sur le fond.*

getreten ist, fortnimmt. Dazu braucht man das Papier nur in eine Menge Wasser zu tauchen, die zum guten Waschen desselben hinreicht; wenn es dann wieder gut, aber ohne Wärme, getrocknet worden, ist es nicht mehr empfindlich für die Lichteindrücke. Will man das Papier nicht im farbfesten (*immuable de coloration*) Zustand aufbewahren, so braucht man es nur in einem Portefeuille im Dunkeln aufzubewahren, und bei künstlichem Licht zu betrachten, besonders an den ersten Tagen nach seiner Zubereitung; denn je älter es wird, desto mehr nimmt die Empfindlichkeit ab, und zuletzt ist es nur sehr langsam erregbar. Hr. Daguerre hat bemerkt, daß die Waschung nicht bei allen Papiermassen gleich wirksam ist; da er indess an diesem Präparate nicht die Eigenschaften fand, welche er in Kunstrücksichten wünschte, so glaubte er sich nicht länger damit beschäftigen zu müssen.

Die Wirkungen, welche man durch dieß Verfahren erhält, geben nothwendig die Intensität des Lichts durch eine Intensität von Färbung wieder; wendet man es also zur Zubereitung der Tafel in der Camera obscura an, so werden die hellen Gegenstände, der Himmel z. B., durch Schwarz dargestellt, und dunkle Gegenstände, wie Bäume, bleiben vollkommen weifs. Das gegenwärtige Verfahren des Hrn. Daguerre dagegen ist frei von diesem Hauptübelstand bei der Nachbildung der Natur.

Wenn man das Papier vor der Silberlösung mit irgend einer andern Flüssigkeit als dem säuerlichen Salzäther behandelt, erhält man einen andern Farbenton und eine mehr oder weniger grofse Empfindlichkeit. Sogar die Beschaffenheit der Masse des Papiers, sie mag geleimt oder nicht geleimt seyn, ruft Verschiedenheiten der Farbentöne hervor. Allein immer kann man zu jeder Epoche den Fortgang der Färbung hemmen, wenn man das Papier in ein Buch legt und preßt, oder gegen Luft und Licht in Schutz bringt.

Zusatz. Gewiß wäre es ohne Nutzen, noch gegenwärtig alle Vorschriften und Versuche zur Darstellung von Licht-Bildern, die vor der Enthüllung des Daguerre'schen Geheimnisses bekannt worden sind, hier wieder geben zu wollen, da sie erweislich alle ihren Zweck nur sehr unvollkommen erreicht haben. Nur um zu zeigen, wie wenig die von Hrn. Fox Talbot erhobenen Ansprüche auf die Ehre der Entdeckung der Photographie begründet sind, wollen wir kurz noch dessen Leistungen erwähnen ¹⁾. Hr. T. läßt seine Lichtbilder — mit oder ohne Camera obscura, je nachdem er körperliche Gegenstände abzeichnen oder Kupferstiche u. dgl. copiren will, — immer auf einem gegen Lichtwirkungen empfindlichen Papier entstehen, zu dessen Zubereitung er folgeweise nachstehende Vorschriften gegeben hat.

Vorschrift I ²⁾. — Glattes Schreibpapier der besten Art tauche man in eine Kochsalzlösung und wische es trocken, wodurch das Salz gleichförmig vertheilt wird; dann bestreiche man das Papier auf der einen Seite mit einer schwachen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und trockne es am Feuer. Nach der Trocknung ist das Papier zum Gebrauche fertig. — Nach einigen Wochen hat es an Empfindlichkeit verloren; man kann ihm aber die ursprüngliche und selbst eine noch höhere Empfindlichkeit geben, wenn man es abermals mit der Silberlösung wäscht. Durch abwechselndes Waschen mit Kochsalzlösung und Silberlösung, neben jedesmaligem Trocknen dazwischen, kann man die Empfindlichkeit des Papiers so erhöhen, daß es für die Aufnahme der Camera-

1) In der That bleiben auch die Talbot'schen Bilder, von denen Hr. A. v. Humboldt mehre nach Berlin gebracht, unendlich weit gegen die zurück, die hier Hr. Pistor seitdem, nach Hrn. Daguerre's Vorschrift, verfertigt hat, wiewohl diese ohne Zweifel noch lange nicht die Vollkommenheit der des Erfinders besitzen. *P.*

2) *Phil. Mag. Ser. III Vol. XIV p. 209.*

obscura-Bilder empfänglich wird ¹⁾). — Zur *Befestigung* der entstandenen Bilder wäscht Hr. T. das Papier entweder mit einer *concentrirten* Kochsalzlösung oder mit einer Lösung von *Jodkalium*. — Das Jodsilber ist, nach ihm, vollkommen unveränderlich im Sonnenschein.

Vorschrift II. — Man nehme gutes Schreibpapier und bestreiche es successive mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, Bromkalium und salpetersaurem Silber, und trockne es nach jeder Operation am Feuer. — Diefs Papier ist unempfindlich für künstliche Wärme, aber sehr empfindlich für Licht; anfangs wird es blaugrün, dann olivengrün und zuletzt fast schwarz. — Wie man auf diesem Papier die Bilder befestigen könne und wie groß die Empfindlichkeit desselben eigentlich sey, hat Hr. T. noch nicht untersucht, doch konnte er in der Camera obscura bei trübem Wetter in 6 bis 7 Minuten ein Bild von einem Fenster erhalten.

Hr. Biot, dem Hr. T. diese letztere Vorschrift brieflich mitgetheilt hat ²⁾), bestätigt die Farbenveränderung dieses Papiers im Licht. Er setzt hinzu, daß derselbe Uebergang von Gelb in Grün und Schwarz sich auch zeige, wenn man die drei genannten Lösungen auf Porcellan auftrage, ferner beim Bromsilber allein, und bei einem Gemenge von trockenem, zerriebenem, salpetersaurem Silber und Bromkalium. Endlich bemerkt er noch, daß ein mit Guajaklösung bestrichenes Papier dieselben Farbenübergänge darbiete. Hr. Biot erinnert dabei an die Farbenveränderungen eines neuerlich von Hrn. Pelouze entdeckten Eisencyanürs, von dem der folgende Aufsatz das Nähere enthält.

1) Die Empfindlichkeit soll sich durch diesen Proceß sogar so weit steigern, daß das Chlorsilber im Dunkeln schwarz wird; natürlich ist dann das damit überzogene Papier unbrauchbar.

2) *Compt. rend. T. VIII p. 409.*

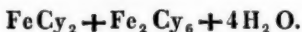
XIII. *Ueber eine neue Verbindung von Eisen und Cyan; von Hrn. Pelouze.*

Leitet man einen Ueberschufs von Chlor in eine Lösung von Kaliumeisen-Cyanür oder Kaliumeisen-Cyanid, so erlangt die Flüssigkeit eine weinrothe Farbe und einen starken durchdringenden Geruch, worin man den des Chlorecyans, der Blausäure und des Chlors unterscheidet. An der Luft stehen gelassen oder besser noch zum Sieden gebracht, setzt sie ein grünes, leichtes, geschmackloses Pulver ab, bestehend aus Cyan, Eisen, Eisenoxyd und Wasser, in sehr veränderlichen Verhältnissen, die anzudeuten scheinen, dafs in diesem Pulver mehrere verschiedenartige Substanzen enthalten sind.

Der Luft ausgesetzt, wird dieß grüne Pulver nach und nach blau, und erlangt die Eigenschaften des Berlinerblau. Bei 180° verliert es Cyan, Wasser, etwas Cyanwasserstoffsäure, und wird in einigen Augenblicken zu einem sehr reichen und sehr intensiven Purpur.

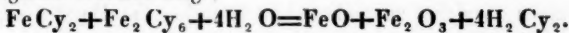
Zur Befreiung vom Eisenoxyd, das es immer enthält, und vom Berlinerblau, das zuweilen darin ist, muß man es mit dem 8- bis 10fachen seines Gewichts concentrirter Chlorwasserstoffsäure mengen und die Flüssigkeit zum Sieden bringen; das Eisenoxyd löst sich, das Berlinerblau wird zerstört, und die Operation ist für beendet zu halten, wenn eine kleine Menge der abfiltrirten Flüssigkeit nicht mehr vom Wasser gefällt und blau gefärbt wird. Der grüne Rückstand wird dann wohl gewaschen und im Vacuo getrocknet, bis er nichts mehr am Gewicht verliert.

Dann ist die Verbindung rein und entsprechend der Formel:

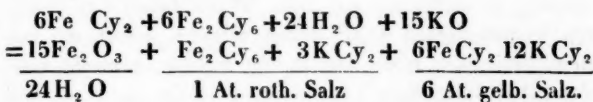


Sie enthält mehr Cyan als Berlinerblau, und dadurch erklärt sich ihre Umwandlung in dieses bei Erwärmung oder längerer Berührung der Luft mit Leichtigkeit.

Die Wassermenge darin ist merkwürdig; denn sie reicht genau hin, um mit ihrem Wasserstoff und dem Cyan Blausäure, und mit ihrem Sauerstoff und dem Eisen ein der Cyanung entsprechendes Eisenoxyd zu bilden, wie folgende Formel zeigt;



Die neue Substanz entspricht dem magnetischen Eisenoxyd (Magneteisenstein. *P.*), und ihr Daseyn läßt auf ein analoges, bisher noch nicht dargestelltes Eisenchlorid schliessen. Sie ist stabiler als das Berlinerblau. Erst durch ein mehrstündiges Kochen wird sie endlich von rauchender Salzsäure zersetzt. Die daraus entstehende Flüssigkeit enthält ein Gemenge von Chlorür und Chlorid vom Eisen. Chlor zersetzt sie noch schwieriger. Durch Aetzkalkilauge wird sie rasch zerstört, Eisenoxyd schlägt sich nieder, und Kalium-Eisencyanür und Kaliumeisencyanid lösen sich auf. Nach der Menge des gefällten Eisenoxyds zu schliessen, geschieht diese Zersetzung wahrscheinlich so:



Ammoniak zersetzt sie eben so, doch natürlich erst nach längerer Zeit.

Die grüne Substanz bildet sich in vielen Fällen. Sie verunreinigt die ersten Krystallisationen des nach L. Gmelin's Vorschrift bereiteten Kalium-Eisencyanids. Besonders entsteht sie, wenn saure Flüssigkeiten, vor allem heisse, mit diesem Salze oder mit dem Kalium-Eisencyanür in Berührung kommen. (*Compt. rend. T. VII p. 663.*)

XIV. *Ueber eine merkwürdige Verbreitung der mikroskopischen polythalamischen Corallenthierchen durch technische Anwendung der Kreide.*

Eine Untersuchung der feinsten geschlemmten Kreidearten, welche zu technischen Zwecken im Handel sind, ergab Hrn. Prof. Ehrenberg das Resultat, dafs auch in diesem feinsten Zustande nicht blofs der anorganische Theil der Kreide sich abgesondert hat, sondern dafs er mit sehr vielen wohlerhaltenen Formen der kleinen Schalen der Corallenthierchen gemischt bleibt. Da geschlemmte Kreide zum Stubenmalen verwendet wird, so untersuchte Hr. E. sowohl die Papiertapeten, als die einfach auf Kalk gemalten Wände seiner Zimmer, ja auch ein sogenanntes glacirtes pergamentartiges Papiers (Visiten-Karte), und erhielt das sehr anschaulich, die Feinheit der Zertheilung des selbstständigen organischen Lebens darstellende Resultat, dafs jene Wände und Papiertapeten, mithin wahrscheinlich alle ähnlichen Stuben-, Häuser- und Kirchenwände, ja selbst die auf diese Weise bereiteten glacirten Visiten-Karten (von denen manche jedoch mit reinem Bleiweifs, ohne Zusatz von Kreide, gemacht werden), bei 300maliger Vergrößerung im Durchmesser, und durchdrungen von Canada-Balsam, sich als eine zierliche Mosaik von niedlichen Moos-Corallenthierchen zeigen, die dem blofsen Auge unerreichbar, aber, hinlänglich vergrößert, viel zierlicher ist als die meiste sie verdeckende Malerei. (Aus den Berichten der K. Preufs. Academie.)